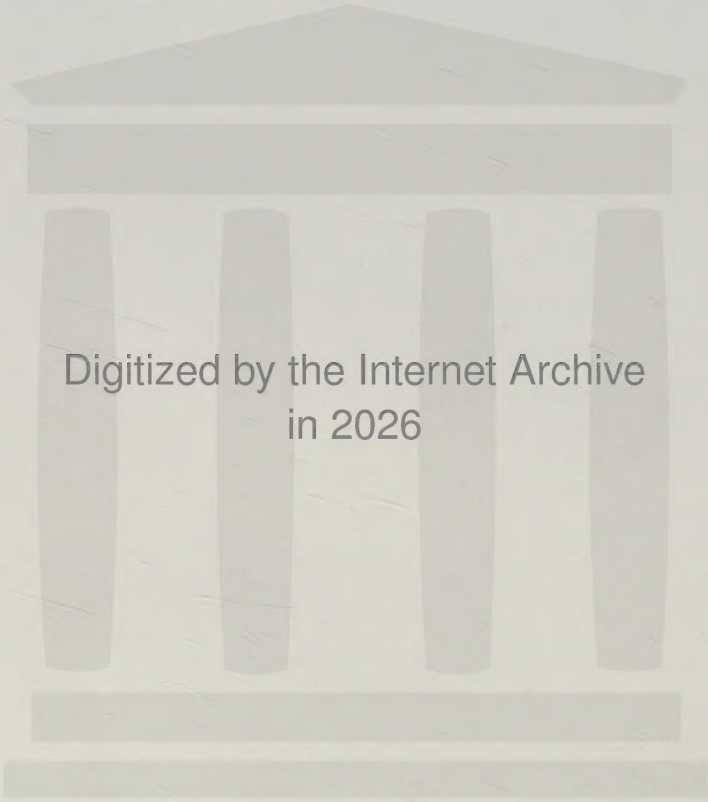
Polymerreagenzien – Synthese und Anwendung

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Werner Kriech
aus Pforzheim

1978


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536519_0067

Polymerreagenzien – Synthese und Anwendung

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Werner Kriech
aus Pforzheim

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Ernst Bayer in der Zeit von Juni 1975 bis Mai 1977 am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Ernst Bayer,

danke ich sehr herzlich für sein stetes Interesse und seine großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

ABKÜRZUNGEN

Boc	t.-Butyloxycarbonyl
DC	Dünnschichtchromatographie
DCCI	N,N' Dicyclohexylcarbodiimid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
GC	Gaschromatographie
Gly	Glycin
IR	Infrarot
MG	Molekulargewicht
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernspinresonanz
PEG	Polyäthylenglykol
PFT	Puls-Fourier-Transform
THF	Tetrahydrofuran
ppm	part per million
UV	Ultraviolett

INHALTSVERZEICHNIS

A.	EINLEITUNG	1
B.	DURCHFÜHRUNG	3
1.	Die Anreicherung und Trennung von Metallen aus wässrigen Lösungen durch makromolekulare, wasserlösliche Komplexbildner	3
1.1.	Polykondensate auf Melaminbasis	3
1.1.1.	Darstellung von Melaminderivaten	7
1.1.1.1.	Darstellung der Triazinamine	8
1.1.1.2.	Darstellung von 2-Amino 4,6-di(imino-diessigsäure)-triazin	9
1.1.1.3.	Darstellung von 2-Chlor-4,6-diiso-cyanatotriazin	13
1.1.2.	Die Polykondensation der Melamin-derivate	14
1.1.2.1.	Polykondensation von 2-Amino 4,6-tetra-äthylaminotriazin mit Formaldehyd	14
1.1.2.2.	Polykondensation von 2-Amino 4,6-di (iminodiessigsäure)-triazin mit Formaldehyd	15
1.1.2.3.	Melaminpolyurethane	20
1.3.	Polymerisation und Copolymerisation von Epoxypropanol	21
1.4.	Anreicherung von Metallen an 4,6-Di (iminodiessigsäure)-triazin-poly-kondensat	23
1.4.1.	Selektive Anreicherung von Pt^{4+} aus einem Metallionengemisch	23
1.4.2.	Die Untersuchung des Trennproblems Th^{4+} / Zr^{4+}	24
1.4.3.	Diskussion der Ergebnisse der Metall-anreicherungsversuche	25

2.	Kronenäther am wasserlöslichen Polymer	26
2.1.	Struktur und Komplexbildung von Kronenäther	26
2.2.	Anwendungsmöglichkeiten von Kronenäther	26
2.3.	Kronenäther an Polymeren	27
2.3.1.	Synthese von PEG-Gly 4'-Carboxybenzo-[15]-crown-5	27
2.3.1.1.	Darstellung von 2,3(4'-Formylbenzo)-1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadeken(2) oder 4'-Formylbenzo-[15]-crown-5	28
2.3.1.2.	Darstellung von 2,3(4'-Carboxybenzo)-1,4,7,10,13-pentaoxacyclodeken(2) oder 4'-Carboxybenzo-[15]-crown-5	32
2.3.1.3.	Diskussion der ^{13}C-NMR-Spektren von Benzo-[15]-crown-5 und seinen Derivaten	34
2.3.1.4.	Verknüpfung von 4'-Carboxybenzo-[15]-crown-5 mit Polyäthylenglykol	39
2.3.2.	Komplexbildung des polymeren Kronenäthers	40
2.3.3.	Katalytische Verwendung des polymeren Kronenäthers bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat	41
2.4.	Komplexbildung von Polyäthylenglykolen	42
3.	Wittig-Reaktion am löslichen polymeren	42
3.1.	Die Wittig-Reaktion	42
3.2.	Der Mechanismus der Wittig-Reaktion	44
3.3.	Polymere Wittig-Reagentien	45
3.4.	Die Wittig-Reaktion mit löslichen Polymeren	46
3.4.1.	Der lösliche polymere Träger für die Olefinierung nach Wittig	46
3.4.2.	Darstellung der Poly-p-vinyltriphenyl-phosphoniumbromide	47

3.4.3.	Durchführung einer Olefinierung nach Wittig am löslichen Polymer	50
3.4.3.1.	Darstellung von 2-Phenyl-2-hexen	50
3.4.3.2.	Der Reaktionsverlauf einer Wittig-Reaktion am löslichen polymeren Träger am Beispiel der Darstellung von 2-Phenyl-2-hexen	55
3.4.3.3.	Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes der polymeren Wittig-Reaktion	56
3.4.3.4.	Darstellung von 3-Dimethyl-1-(2,6,6-trimethylcyclohexyl)-nonadien-(1,3)	57
3.4.4.	Reduktion des Poly-p-vinyltriphenyl-phosphanoxid zu Poly-p-vinyltriphenyl-phosphan	62
3.4.5.	Wiedereinsetzung des löslichen polymeren Trägers zur erneuten Olefinierung nach Wittig	64
3.5.	Vergleich der niedermolekularen Wittig-Reaktion mit der Durchführung am unlöslichen und löslichen Polymer	65
C.	EXPERIMENTELLER TEIL	68
1.	Allgemeines	68
1.1.	Geräte	68
1.2.	Lösungsmittel und Chemikalien	69
2.	Anreicherung und Trennung von Metallen aus wässrigen Lösungen	69
2.1.	Synthese des Polykondensats	69
2.1.1.	Darstellung von Monoamino-dichlor-triazin	69
2.1.2.	Darstellung von 2-Amino 4,6-di(imino-diessigsäure)-triazin	70
2.1.3.	Kondensation von 2-Amino 4,6-di(imino-diessigsäure)-triazin	70

2.2.	Synthese von Melaminurethanen	71
2.2.1.	Darstellung von Diamino-chlortriazin	71
2.2.2.	Darstellung von Oxalylchlorid	72
2.2.3.	Darstellung von 2-Chlor-4,6-diiso-cyanatotriazin	72
2.2.4.	Darstellung der Polyurethane aus 2-Chlor-4,6-diisocyanatotriazin und Glykolen	72
2.3.	Polymerisation von Epoxypropanol und Copolymerisation von Epoxypropanol mit Propylenoxid	73
2.4.	Beladungsversuche	74
3.	Kronenäther am wasserlöslichen Polymer	75
3.1.	Synthese von PEG-Gly-4'-Carboxybenzo- 15 -crown-5	75
3.1.1.	Darstellung von 1,11-Dichlor-3,6,9-trioxaundekan	75
3.1.2.	Darstellung von 2,3(4'-Formylbenzo)-1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadeken(2) oder 4'-Formylbenzo- 15 -crown-5	75
3.1.3.	Darstellung von 2,3(4'-Carbobenzo)-1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadeken(2) oder 4'-Carboxybenzo- 15 -crown-5	76
3.1.4.	Darstellung von $PEG_{3000}Gly$	77
3.1.5.	Darstellung von PEG_{3000}-Gly-4'-Carboxy-benzo- 15 -crown-5	78
3.2.	$KMnO_4$-Oxydation von 3,5-Di-tert.-butyl-brenzchatechin zu 3,5-Di-tert.-butyl-o-chinon	79

4.	Wittig-Reaktion am löslichen polymeren Träger	79
4.1.	Darstellung des polymeren Trägers	79
4.1.1.	Jodiertes Polystyrol	79
4.1.2.	Darstellung von Poly-p-vinyltriphenyl-phosphan	80
4.1.3.	Darstellung der Poly-p-vinyltriphenyl-phosphoniumbromide	80
4.2.	Beispiel für die Durchführung einer Wittig-Reaktion am löslichen polymeren Träger	81
4.2.1.	Darstellung von 2-Phenyl-2-hexen	81
4.2.2.	Darstellung von 3-Dimethyl-1-(2,6,6-trimethylcyclohexenyl)-nonadien	81
4.2.3.	Darstellung der niedermolekularen Triphenylphosphoniumbromide	82
4.3.	Darstellung der n-Butyllithiumlösung	82
4.4.	Reduktion von Poly-p-vinyltriphenyl-phosphanoxid	82
D.	ZUSAMMENFASSUNG	83
	LITERATURVERZEICHNIS	85

A. EINLEITUNG

Historisch gesehen kann man Ionenaustauscherharze (1), als das erste Beispiel für polymere Reagentien betrachten. Doch erst die Verwendung eines Makromoleküls als "festen Träger" bei der Peptidsynthese (2 a,b) lenkte die Aufmerksamkeit auf die einzigartigen Vorteile von funktionalisierten Polymeren als Reagentien in der organischen Chemie (3-9).

Nebenprodukte und Überschüsse können bei Verwendung von polymeren Trägern meist viel leichter als beim konventionellen Arbeiten abgetrennt werden. Oft ist auch eine Zurückgewinnung und Wiederverwendung des Polymers möglich. Schließlich kann man beim Arbeiten mit polymeren Trägern manche Reaktionen auf besondere Weise steuern. Intramolekulare Reaktionen (6-10), z.B. Cyclisierungen lassen sich erzwingen, wenn eine Polymerkette in genügend großen Abständen mit den reaktiven Molekülen beladen wird. Verankert man reaktive Moleküle dagegen in kleinen Abständen an einem polymeren Träger (11), treten intermolekulare Reaktionen ein (Nachbarschaftseffekt). Polymere Metallkomplexe können dadurch leichter gebildet und stabilisiert werden, daß die komplexbildenden Gruppen in benachbarter Stellung zueinander durch das Polymer fixiert werden,und die Komplexbildung dadurch z.B. keine termolekulare sondern nur noch eine bimolekulare Reaktion ist (12) (kooperativer Effekt).

Anstatt unlöslicher polymerer Träger wurden im Arbeitskreis Bayer lösliche Polymere mit großem Erfolg eingesetzt. So gelangen Peptid- und Nucleotidsynthesen nach der "Liquid-Phase-Methode" (13-18, 22-26). Lösliche polymere Metallkomplexe wurden bei der Katalyse eingesetzt (27-32). Schließlich gelang die Metallanreicherung aus wässriger Lösung mittels wasserlöslichen polymeren Komplexbildnern (33-39).

Der Vorteil des Arbeitens mit löslichen Trägern beruht unter anderem darauf, daß alle Reaktionen in homogener Phase verlaufen. Es können höhere Reaktionsgeschwindigkeiten (z.B. bei der Peptidkupplung) (40) erreicht werden. Die analytische Kontrolle wird durch die homogene Reaktionsführung erleichtert oder sogar erst ermöglicht.
Die Reinigung und Abtrennung des Polymers von niedermolekularen Teilen ist durch Ausfällen oder durch Ultrafiltration oft einfacher, als die entsprechenden Operationen bei unlöslichen Trägern.
In dieser Arbeit werden lösliche polymere Reagentien synthetisiert, die zur Anreicherung von Metallionen aus wässriger Lösung, bei Wittig-Reaktionen am polymeren Träger und als Phasentransfer-Reagentien eingesetzt werden sollen.

B. DURCHFÜHRUNG

1. Die Anreicherung und Trennung von Metallen aus wässrigen Lösungen durch makromolekulare, wasserlösliche Komplexbildner

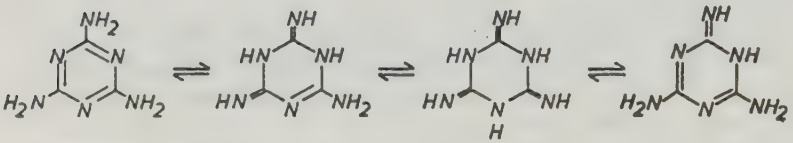
Die Anreicherung und Trennung von Metallen aus wässrigen Lösungen wird in Zukunft eine immer größere Rolle spielen. So muß wegen der Rohstoffverknappung die Gewinnung von Metallen aus dem Meerwasser bzw. ihre Wiedergewinnung - dies auch im Rahmen des Umweltschutzes - aus industriellen Abwässern in Betracht gezogen werden.
Mit Austauschharzen konnten in einigen Fällen selektive Anreicherung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen (41-51) erreicht werden. Das Arbeiten in heterogener Phase hat jedoch gewisse Nachteile. So erfordert die Einstellung des diffusionskontrollierten Adsorptionsgleichgewichts relativ lange Kontaktzeiten zwischen Lösung und Harz. Außerdem können sich bei großen Säulen Kanäle ausbilden, wodurch die Kontaktzeiten herabgesetzt werden.
Mit wasserlöslichen Polymeren, die Komplexbildnergruppen tragen, kann in homogener Phase gearbeitet werden,und die obigen Schwierigkeiten werden umgangen.
Die beladenen Polymere werden mittels Ultrafiltration (Membranfiltration) von niedermolekularen Verbindungen abgetrennt.
Für dieses Verfahren werden also wasserlösliche Polymere mit komplexbildenden Gruppen benötigt.

1.1. Polykondensate auf Melaminbasis

In der Technik haben schon seit langem Melamin -Formaldehyd-Kondensationsprodukte (52, 53), die sogenannten Melaminharze, große Bedeutung. Diese Polykondensate gehören zu den härtbaren Kunststoffen, das heißt, sie besitzen die Eigenschaft, durch Nachkondensation bei gewöhnlicher oder er-

höhter Temperatur aus dem anfangs löslichen in den unlöslichen Zustand überzugehen.
Melamin (56) ist der gebräuchliche Name für 2,4,6 Triamino 1,3,5 triazin, das bereits von Liebig (54) entdeckt und beschrieben wurde.
Für die Struktur des Melamins sind vier tautomere Formen denkbar (Abb. 1).

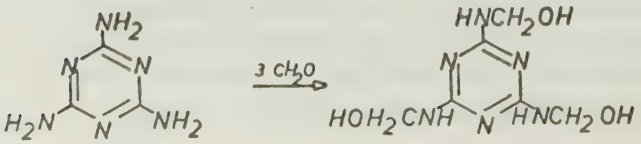
Abbildung 1: Mögliche tautomere Strukturen des Melamins



Melamin *Isomelamin*

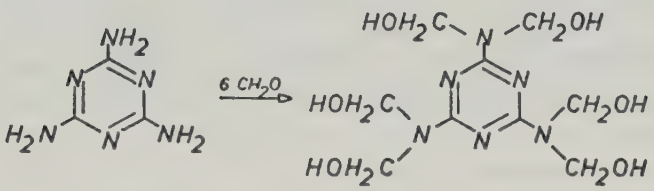
In neutraler, wässriger Lösung liegt die Melaminform vor, wie durch UV-Spektren und durch theoretische Berechnung der Elektronenübergangs- und Grundzustandsenergien gezeigt werden kann. Die Zugabe von Säuren oder Basen führt jedoch zu einer Strukturänderung (57-62).
Das Melamin kann auch als Triamid der Cyanursäure aufgefaßt werden, und dementsprechend konnte man analog dem Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukt, dem Dimethylolharnstoff, ein Trimethylolmelamin erwarten (Abb. 2).

Abbildung 2: Bildung von Trimethylolmelamin



Jedoch hat es sich gezeigt, daß bis zu 6 Moleküle Formaldehyd mit einem Molekül Melamin reagieren können, wobei das stabilere und am leichtesten zu isolierende Hexamethylolmelamin entsteht (63) (Abb. 3).

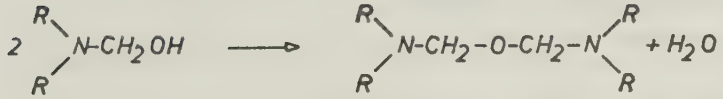
Abbildung 3: Bildung von Hexamethylolmelamin



Die Kondensation erfolgt durch Wasser oder Formaldehydabspaltung, wobei folgende Umsetzungen erfolgen können (Abb. 4 a-c).

Abbildung 4 a-c: Mögliche Kondensationsreaktionen von Methylolmelamin

a) Bildung von Ätherbrücken



b) Bildung von Methylenbrücken

c) Bildung einer Azomethingruppe

(kann als Kettenabbruchsreaktion in Betracht gezogen werden)

Reagieren alle drei Aminogruppen des Melamins, erhält man vernetzte unlösliche Polykondensate.
Werden jedoch zwei Aminogruppen durch funktionelle Gruppen, die sich nicht an der Polykondensation beteiligen können, substituiert, sollte man linearkondensierte Produkte erhalten, die eventuell günstige Löslichkeitseigenschaften haben.
Werden als nicht polykondensationsfähige Gruppen Komplexbildner eingesetzt, könnten die erhaltenen Polykondensate für die Metallanreicherung aus wässriger Lösung verwendet werden.

1.1.1. Darstellung von Melaminderivaten

Als Ausgangsverbindung für Melaminderivate ist das Melamin selbst nicht geeignet. Im Gegensatz zu aliphatischen und aromatischen Aminen reagiert das Melamin nicht mit Alkylchloriden und sehr schlecht mit den reaktivsten Säurechloriden (56).
Zur Darstellung von Melaminderivaten geht man deshalb am besten von 2,4,6-Trichlortriazin, dem Cyanurchlorid (64, 65), aus.
Die Leichtigkeit, mit der die Chloratome im Cyanurchlorid und seinen mono- und disubstituierten Derivaten, also in den Di- und Monochlortriazinen, ausgetauscht werden, hängt sowohl von der Art des nukleophilen Reagens als auch von der Art und Zahl der Substituenten am Triazinring ab. Als ungefähre Regel gilt, daß die Reaktivität von Cyanurchlorid selbst und vieler seiner monosubstituierten Verbindungen der von Carbonsäurechloriden (66) gleicht. Die disubstituierten Derivate ähneln im allgemeinen in ihrer Reaktivität den Alkylhalogeniden (67), obwohl natürlich die Reaktivität von der Natur der Substituenten abhängt.

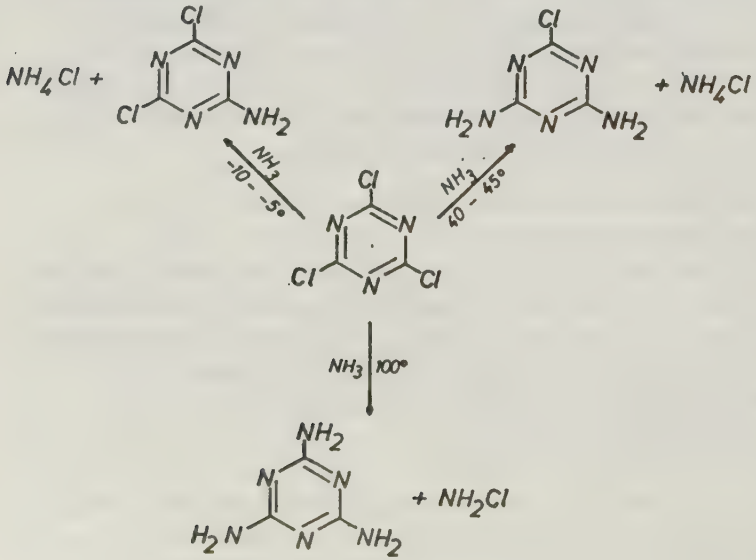
Das unterschiedliche Verhalten der Amino- und Chlorderivate des Triazins gegenüber den entsprechenden benzolischen Verbindungen erklärt sich durch die unterschiedliche Elektronegativität der Stickstoff- und Kohlenstoffatome im Ring. Die Elektronendichte ist am Stickstoffatom größer als am Kohlenstoff. So ergaben Berechnungen für die Elektronendichte relative Werte von 1,179 für Stickstoff und entsprechend 0,821 für Kohlenstoff (68).
Die verminderte Elektronendichte am Kohlenstoff erklärt zum einen die geringe Nucleophilie der Aminogruppen des Melamins, zum anderen die große Beweglichkeit der Chloratome im Cyanurchlorid. Ersetzt man ein oder zwei Chloratome im Cyanurchlorid durch Elektronen abgebende Gruppen, sollte die Elektronendichte an den Triazinkohlenstoffatomen zunehmen

und die Reaktivität der übrigen Chloratome abnehmen, wie auch das Experiment beweist. Elektrophile Substituenten am Ring sollten auch die Reaktivität der Aminogruppe am Ring vergrößern.

1.1.1.1. Darstellung der Triazinamine

Entsprechend den obigen Regeln werden in Abänderung verschiedener Vorschriften (69-72) Monoamino-dichlortriazin und Diamino-chlortriazin aus Cyanurchlorid hergestellt.
Die Zahl der Chloratome des Cyanurchlorids, die durch Aminogruppen substituiert werden, läßt sich durch Veränderung der Reaktionstemperatur regeln (Abb. 5).

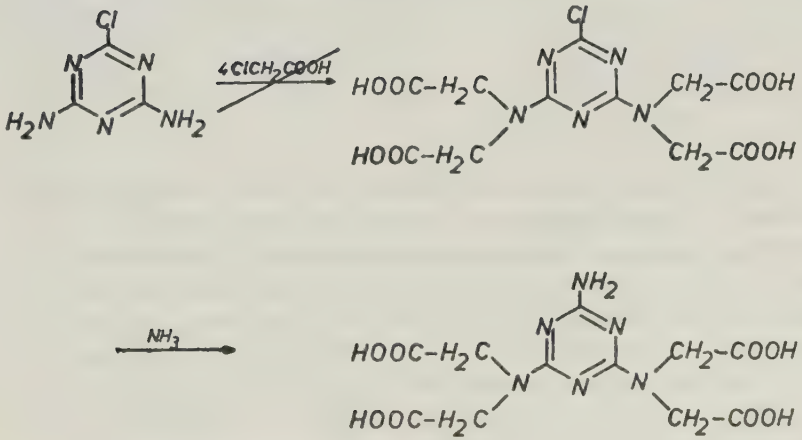
Abbildung 5: Darstellung der Triazinamine



1.1.1.2. Darstellung von 2 -Amino 4,6-di(iminodiessigsäure)-triazin

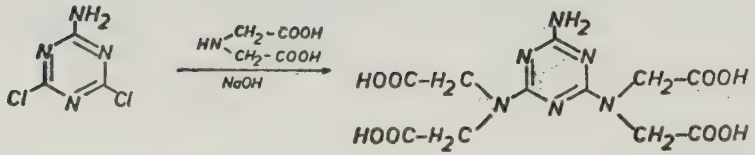
Die direkte Einführung der Iminodiessigsäuregruppen durch die Reaktion von Chloressigsäure mit Melamin war von Anfang an ausgeschlossen. Als Umweg bot sich die Reaktion von Diamino-chlortriazin mit Chloressigsäure zu 2 -Chlor 4,6-di(iminodiessigsäure)-triazin und die weitere Umsetzung mit Ammoniak zu 2-Amino 4,6-di(iminodiessigsäure)-triazin an (Abb. 6).

Abbildung 6: Versuchte Darstellung von 2-Amino 4,6-di (iminodiessigsäure)-triazin mit Chloressigsäure



Trotz Steigerung der Reaktivität durch den Chlorsubstituenten ist die Nucleophilie der Aminogruppen so gering, daß kein Umsatz mit Chloressigsäure festgestellt wird.
Der von Anfang an erfolgsversprechendere Weg geht von Amino-dichlortriazin aus, das mit Iminodiessigsäure umgesetzt wird (Abb. 7).

Abbildung 7: Darstellung von 2-Amino 4,6-di(iminodiessig-säure)-triazin



Das Amino-dichlortriazin wird hierbei in einer wässrigen Lösung der Iminodiessigsäure suspendiert und am Rückfluß gekocht. Um die entstehende Säure zu binden, wird kontinuierlich zur Aufrechterhaltung eines pH-Wertes von 8,5 als Base Natriumhydroxidlösung mittels eines pH-Staten zugegeben. Nach einigen Stunden erhält man eine klare Lösung, aus der nach dem Einengen des Lösungsmittels weiße Kristalle ausfallen. Die Verbindung ist, außer in Wasser, in keinem organischen Lösungsmittel löslich.
Zur Charakterisierung der Verbindung wird ein ^{13}C-PFT-NMR-Spektrum aufgenommen (Abb. 8)

Abbildung 8: ^{13}C-PFT-NMR-Spektrum von 2-Amino 4,6-di (iminodiessigsäure)-triazin in D_2O, Standard Dioxan

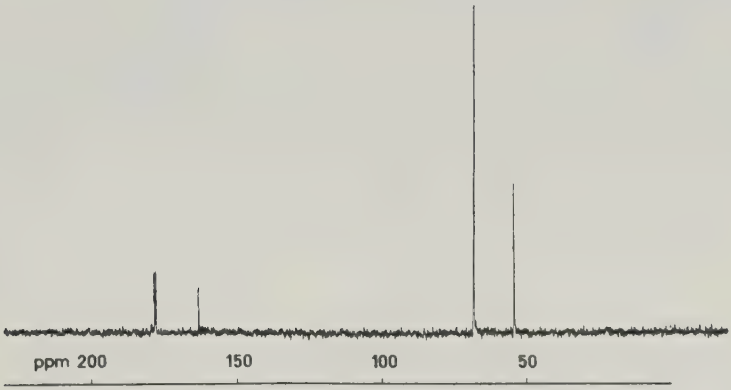


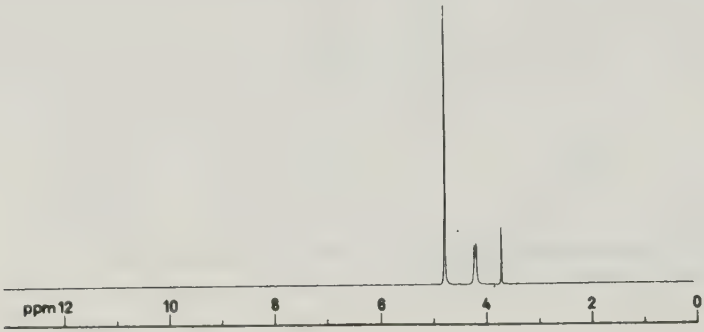
Tabelle 1:

Zuordnung des ^{13}C-NMR-Spektrums von 2-Amino 4,6-di(imino-diessigsäure)-triazin

ppm Werte	Zuordnung
53,23	CH_2
162,39	C_2
177,2)	COOH oder
177,8)	C_6, C_4

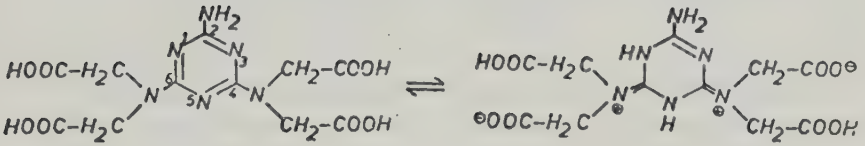
Interessant ist das Protonen-NMR-Spektrum von 2-Amino 4,6-di(iminodiessigsäure)-triazin (Abb. 9)

Abbildung 9: ^{1}H-PFT-NMR-Spektrum von 2-Amino 4,6di (iminodiessigsäure)-triazin in D_2O, Standard Dioxan



Es erscheint überraschend, daß man ein Dublett mit einer Verschiebung von 4,235 ppm und 4,267 ppm erhält. Die Resonanzen der Protonen der Aminogruppe und des Protons der Carboxylgruppe können, da diese Protonen in D_2O als Lösungsmittel gegen Deuterium ausgetauscht werden, nicht beobachtet werden.
Das Dublett läßt sich durch tautomere Strukturen des 2-Amino 4,6-di(iminodiessigsäure)-triazins erklären (Abb. 10).

Abbildung 10: Tautomeriegleichgewicht von 2-Amino 4,6-di(iminodiessigsäure)-triazin

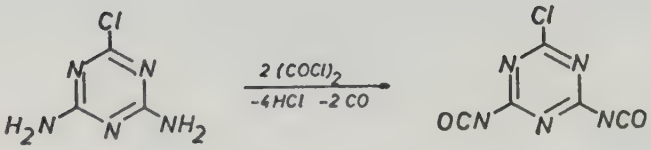


Die Drehbarkeit um die C_4-N- und C_6-N-Achsen ist behindert. Die CH_2-Protonen der Iminodiessigsäuregruppe sind deshalb magnetisch nicht mehr äquivalent. Da dieser Effekt bei 2-Amino 4,6-tetraäthylamino-triazin nicht auftritt, wie eigene Messungen zeigen, ist die Betainstruktur (Abb. 10) als tautomere Grenzstruktur wahrscheinlich.

1.1.1.3. Darstellung von 2-Chlor-4,6-diisocyanatotriazin

Die übliche Reaktion von Phosgen mit Aminoderivaten zur Darstellung von Isocyanaten gelingt bei Aminotriazinen nicht. Dagegen reagiert 2,4 Diamino-6-chlortriazin mit Oxalylchlorid zu 2-Chlor-4,6-diisocyanatotriazin (73) (Abb. 11).

Abbildung 11: Darstellung von 2-Chlor-4,6-diisocyanato-triazin



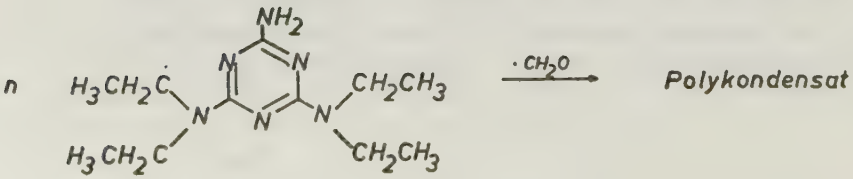
Allgemein läuft diese Reaktion um so besser, je elektronegativer der dritte Substituent (hier das Chlor) ist.

1.1.2. Die Polykondensation der Melaminderivate

1.1.2.1. Polykondensation von 2-Amino 4,6-tetraäthylamino-triazin mit Formaldehyd

Um festzustellen, ob sich die Löslichkeit der Polykondensate von der der Monomerverbindungen unterscheidet, wurde zuerst versucht, 2-Amino 4,6-tetraäthylamino-triazin mit Formaldehyd zu kondensieren (Abb. 12).

Abbildung 12: Polykondensation von 2-Amino 4,6-tetra-äthylamino-triazin

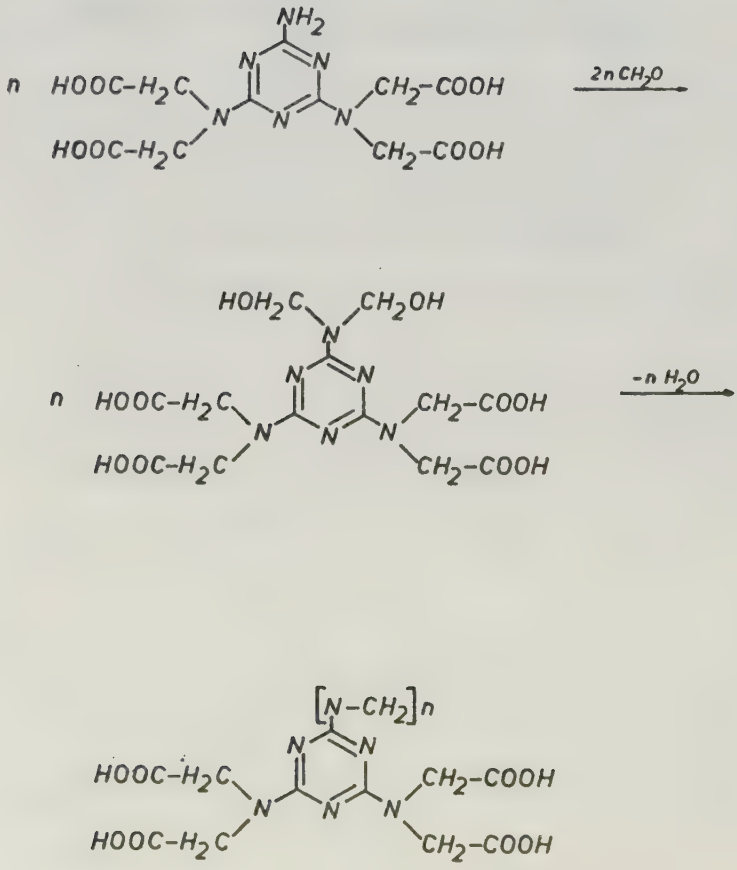


Nach dem Reinigen des Reaktionsproduktes durch Ultrafiltration, erhält man eine Substanz, die in ihren Löslichkeitseigenschaften der monomeren Verbindung gleicht. Sie ist daher in organischen Lösungsmitteln wie z.B. in Aceton gut löslich, in Wasser jedoch unlöslich.

1.1.2.2. Polykondensation von 2-Amino 4,6-di(iminodiessigsäure)-triazin mit Formaldehyd

Da 2-Amino 4,6-di(iminodiessigsäure)-triazin in Wasser gut löslich ist, sollte auch sein Polykondensationsprodukt wasserlöslich sein.
2-Amino 4,6-di(iminodiessigsäure)-triazin wird in wässriger Formaldehydlösung suspendiert und das Gemisch auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt. Dann erhitzt man in einer zugeschmolzenen Glasampulle 8 Stunden lang auf 80° C, wobei sich die Suspension auflöst. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung zuerst angesäuert, um das Produkt nachzukondensieren, bevor neutralisiert wird. In der Kälte fällt ein Niederschlag aus, der durch Ausfällen mit Tetrahydrofuran und durch Ultrafiltration gereinigt wird. Schließlich erhält man ein hellbraunes Produkt.
Im Idealfall wäre folgende Reaktion zu erwarten (Abb. 13):

Abbildung 13: Polykondensation von 2-Amino 4,6-di (iminodiessigsäure)-triazin



Die Elementaranalyse (Tab. 2) ergibt jedoch einen zu hohen Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt und einen zu geringen Stickstoffgehalt des Polykondensats, wenn nur die Bildung von Methylenbrücken angenommen wird (s. auch Abb. 4 a). Berücksichtigt man, daß auch Ätherbrücken gebildet werden können (Abb. 4 b), so läßt sich das Ergebnis der Elementaranalyse erklären.

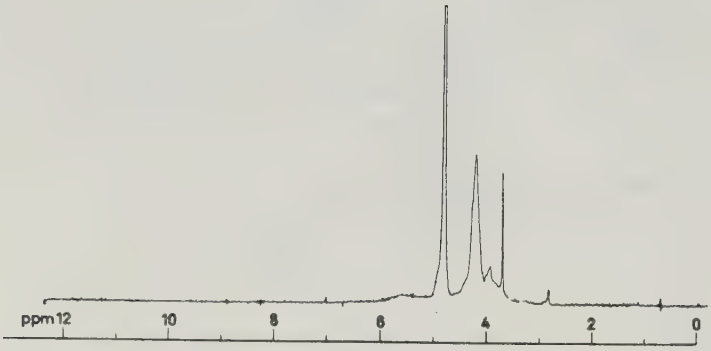
Tabelle 2: Elementaranalyse des Polykondensats

	theor.bei ausschließlicher Bildung von Methylenbrücken $C_{12}H_{14}N_6O_8$ MG 370	theor.bei ausschließlicher Bildung von Ätherbrücken $(C_{13}H_{16}N_6O_9)_n$ MG 400	gefunden
C	38,92 %	39,00 %	38,94 %
H	3,78 %	4,00 %	4,09 %
N	22,70 %	21,00 %	21,27 %
O	34,59 %	36,00 %	35,13 %

Das Vorliegen von Ätherbrücken und Methylenbrücken wird sowohl durch das ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb. 14), als auch durch das ^{13}C-NMR-Spektrum (Abb. 15) des Polykondensats bestätigt.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum sind außer dem großen Signal der CH_2-Protonen der Iminodiessigsäuregruppe bei 4,25 ppm noch zwei kleine Signale bei 4 ppm (Ätherbrücke) und bei 2,66 ppm (Methylenbrücke) zu erkennen.

Abbildung 14: 90 MHz-PFT-^{1}H-NMR-Spektrum des Polykondensats, aufgenommen in D_2O, Standard Dioxan

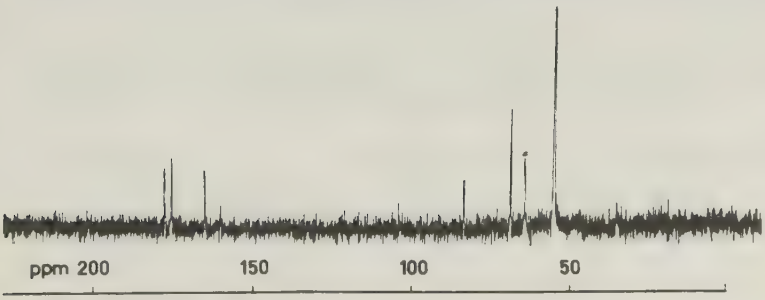


Auch das ^{13}C-NMR-Spektrum (Abb. 15) und die Zuordnung in der Tabelle 3 bestätigt die Bildung, sowohl von Äther- als auch von Methylenbrücken.

Tabelle 3: Zuordnung des ^{13}C-NMR-Spektrums des Polykondensats

ppm Werte		Zuordnung
55,3		CH_2-Gruppe
62,9		Methylenbrücke
67,3		Dioxan
118,6		Ätherbrücke
166,3		C_1
176,7	)	COOH oder
178,6	)	C_6, C_4

Abbildung 15: 22,63 MHz-PFT-^{13}C-Spektrum des Polydondensats, in D_2O, Standard Dioxan



1.1.2.3. Melaminpolyurethane

Übersichtlicher im Aufbau als die Polykondensate aus Melaminderivaten und Formaldehyd sind Polyurethane aus Diisocyanatotriazinderivaten und Diolen (Abb. 16).
Setzt man als Triazinderivat z.B. 2-Chlor 4, 6-diisocyanatotriazin ein, könnte das Chlor im Polyurethan durch eine komplexbildende Gruppe substituiert werden. Wasserlöslichkeit sollte durch Verwendung von niederen Polyäthylenglykolen als Diolkomponente erreicht werden.

Abbildung 16: Darstellung von Melaminpolyurethan

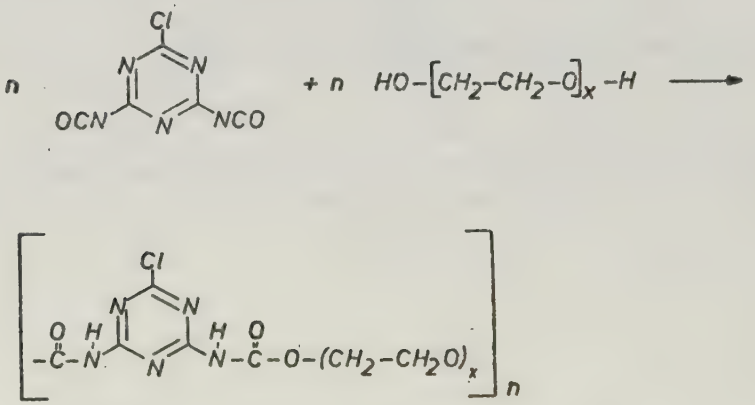


Tabelle 4: Elementaranalysen und Löslichkeit der dargestellten Melaminpolyurethane

x	MG des Glykols	Elementaranalyse						Löslichkeit
		$C_{theo.}$	$C_{gef.}$	$N_{theo.}$	$N_{gef.}$	$H_{theo.}$	$H_{gef.}$	
1	62	32,36	31,94	26,97	28,77	2,31	2,49	unlöslich
3	150	37,98	38,07	20,14	19,68	4,02	4,36	unlöslich
5-8	300	42,93	41,12	14,07	13,91	5,55	4,88	unlöslich

Die dargestellten Polyurethane sind in allen Lösungsmitteln unlöslich, und daher für die Metallanreicherung nicht geeignet. In den IR-Spektren sind die für Urethane charakteristische Banden bei 1764 - 1710 cm^{-1} und 3350 cm^{-1} zu erkennen.
Mit höhermolekularen Polyäthylenglykolen als Diolkomponente könnten wahrscheinlich wasserlösliche Polyurethane erhalten werden. Doch dann wird die Zahl der komplexbildenden Gruppen, bezogen auf die Länge des Polymers, für die Metallanreicherung zu gering.

1.3. Polymerisation und Copolymerisation von Epoxypropanol

Um wasserlösliche Polymere zu bekommen, wird versucht, Epoxypropanol zu polymerisieren, bzw. mit Propylenoxid zu copolymerisieren. Als Vorbild dient Polyäthylenglykol, das sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln hervorragende Löslichkeitseigenschaftenbesitzt. Ein Nachteil ist nur die geringe Anzahl von funktionellen Gruppen, was natürlich eine hohe Metallbeladung unmöglich macht. Es liegt daher nahe, Polymere mit ähnlicher Struktur, jedoch mit mehr funktionellen Gruppen darzustellen. Hierzu wird Epoxypropanol sowohl alleine als auch zusammen mit Propylenoxid polymerisiert (Abb. 17).

Abbildung 17: Polymerisation von Epoxypropanol

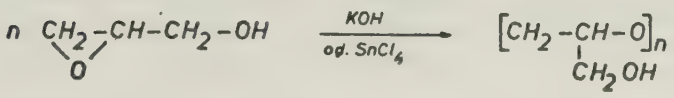
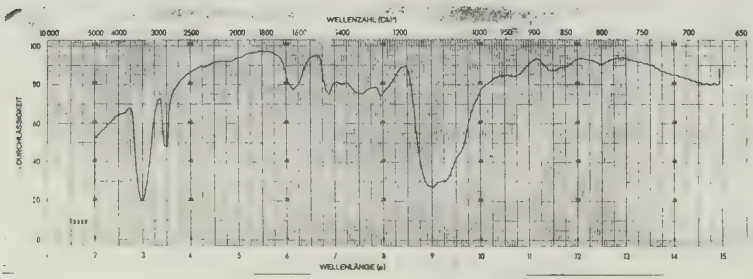


Tabelle 5: Dargestellte Copolymere aus Epoxypropanol und Propylenoxid

Verhältnis Epoxypropanol/Propylenoxid	Katalysator
1 : 0	KOH / $SnCl_4$
0,75 : 0,25	KOH / $SnCl_4$
0,5 : 0,5	KOH / $SnCl_4$

Die Polymere sind hochviskose Öle, die sowohl in Wasser als auch in Alkoholen löslich, in Benzol und Äther dagegen unlöslich sind. In den IR-Spektren erscheint bei Wellenzahlen von 3340 cm^{-1} die sehr starke OH-Bande, bei 2880 cm^{-1} die CH-Bande und bei ca. 1100 cm^{-1} die breite C-O-C-Ätherbande (Abb. 18).

Abbildung 18: IR-Spektrum von Polyepoxypropanol



Das Molekulargewicht der Polymere ist jedoch für die Metallanreicherung zu gering.

1.4. Anreicherung von Metallen an 4,6-Di(iminodiessigsäure)-triazin-polykondensat

Iminoessigsäuren sind schon seit langem als gute Komplexbildner bekannt und werden daher umfangreich in der Analytik und der Technik angewandt (74-79).

1.4.1. Selektive Anreicherung von Pt^{4+} aus einem Metallionengemisch

Um die Komplexbildungsfähigkeit und insbesondere die Selektivität für verschiedene Metallionen des 4,6-Di(iminoessigsäure)-triazin-polykondensats zu untersuchen, wird eine wässrige Lösung des Polymers in einer Ultrafiltrationszelle mit überschüssigen Lösungen verschiedener Metallsalze behandelt. Die nicht komplexierten Ionen werden mit reinem Wasser ausgewaschen. Das beladene Polymer wird durch Lyophilisation isoliert und sein Metallionengehalt mittels Atomabsorptionsspektroskopie ermittelt.
Aus einer Lösung die äquivalente Mengen Au^{3+}, Pt^{4+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} und Ni^{2+} enthält, werden die Metalle entsprechend Tabelle 6 in folgender Konzentration angereichert.

Tabelle 6: Anreicherung verschiedener Metalle aus einer Lösung, die äquivalente Mengen Metallionen enthält.

Metallion	Beladung Metallion/Polymer	
Pt^{4+}	70 mg/g	0,36 mMol/g
Au^{3+}	16,4 mg/g	0,08 mMol/g
Cu^{2+}	5,7 mg/g	0,09 mMol/g
Cd^{2+}	5,0 mg/g	0,045 mMol/g
Ni^{2+}	2,9 mg/g	0,05 mMol/g

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß Pt^{4+} mit einer guten Selektivität aus einer Lösung, die verschiedene Metallionen enthält, angereichert werden kann.

Die Anreicherung von Pt^{4+} aus einer wässrigen Lösung, die nur Pt^{4+} erhält, ergibt eine Kapazität von 140 mg Pt^{4+}/ g Polymer entsprechend 0,72 mMol/g Polymer.

1.4.2. Die Untersuchung des Trennproblems Th^{4+} / Zr^{4+}

Das Verfahren zur Anreicherung und Trennung von Metallionen in homogener wässriger Lösung mit polymeren Komplexbildnern könnte in der Lage sein, die bei der Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen aus Kernkraftwerken notwendigen Trennungen verschiedener Spaltprodukte zu bewirken.
So besteht ein Trennproblem darin, Actiniden von den übrigen Nebengruppenelementen abzutrennen. Als Modellion für die Actiniden dient Th^{4+}, während für die Nebengruppenmetalle Zr^{4+} als Vertreter gewählt wird.
Das 4,6-Di(iminodiessigsäure)-triazin-polykondensat wird wiederum in Wasser gelöst und in eine Ultrafiltrationszelle gebracht. Dann gibt man Th^{4+} bzw. Zr^{4+} Lösung dazu und ultrafiltriert, bis in der Ultrafiltrationszelle wieder das Anfangsvolumen vorhanden ist. Danach wird die Metallionenzugabe und die Ultrafiltration mehrmals wiederholt. Schließlich werden noch mit reinem Wasser die nicht gebundenen Metallionen ausgewaschen.
Dann wird der Metallionengehalt im Retendat und Diafiltrat bestimmt und so auf die Beladung des Polymers geschlossen.

Das 4,6-Di(iminodiessigsäure)-triazin-polykondensat bindet 970 mg/g Polymer Th^{4+}, entsprechend 4,18 mMol/g Polymer und 180 mg/g Polymer Zr^{4+}, entsprechend 1,9 mMol/g Polymer. Die Selektivität des Polykondensats ist also für Th^{4+} wesentlich größer als für Zr^{4+}.

1.4.3. Diskussion der Ergebnisse der Metallanreicherungsversuche

Bei der Betrachtung der Kapazitäten des Polykondensats für die verschiedenen Metallionen fällt auf, daß Pt^{4+}, Zr^{4+} und insbesondere Th^{4+}-Ionen bevorzugt gebunden werden.
1 g Polykondensat besteht aus 2,7 mMol Triazinderivat, das entspricht 5,4 mMol Iminodiessigsäuregruppen oder 10,8 mMol Essigsäuregruppen.
Wird ein Neutralkomplex gebildet, werden zur Komplexierung eines vierwertigen Metallions 4 Essigsäuregruppen oder 2 Iminodiessigsäuregruppen benötigt.
Es können so theoretisch maximal 2,7 mMol Metallionen je g Polymer gebunden werden. Das läßt sich mit den Kapazitäten für Pt^{4+} (0,72 mMol/g Polymer) und Zr^{4+} (1,9 mMol/g Polymer) vereinbaren.
Die Kapazität für Th^{4+} (4,18 mMol/g Polymer) schließt jedoch aus stöchiometrischen Gründen die Bildung eines Neutralkomplexes aus. Der Ladungsausgleich des Komplexes kann hier unter Beteiligung von nicht polymer gebundenen Anionen erfolgen. Ebenso können Koordinationsstellen mit Lösungsmittelmolekülen besetzt sein.

2. Kronenäther am wasserlöslichen Polymer

2.1. Struktur und Komplexbildung von Kronenäther

Eine besondere Gruppe von Komplexbildnern stellen die sogenannten Kronenäther (80-89) dar. Dies sind makrocyclische Polyäther, die im allgemeinen aus sich wiederholenden $(-XCH_2-CH_2)_n$-Einheiten aufgebaut sind. Dabei kann X nicht nur Sauerstoff sein, sondern auch Phosphor und Stickstoff (89). Im Falle des Stickstoffes sind auch bicyclische Aminopolyäther hergestellt worden (90) , die sogenannten Cryptate (91-95).
Die herausragende Eigenschaft der Kronenäther ist ihre Fähigkeit, Alkali- und Erdalkaliionen teilweise sehr selektiv zu komplexieren. Jedoch ist auch über Komplexe mit Übergangsmetallionen (90) berichtet worden. Röntgenstrukturanalysen ergeben eindeutig (85), daß das Kation, falls auf ein Ligandmolekül ein Kation entfällt, im Hohlraum des Kronenäthers sitzt. Besonders stabil sind die Komplexe, wenn Kationendurchmesser und Hohlraumgröße einander entsprechen. Die Sauerstoffatome sind nicht sphärisch, also von allen Seiten um das Zentralion angeordnet, sondern befinden sich vielmehr alle nahezu in einer Ebene, in der auch das Kation liegt. Die Komplexe werden durch nicht gerichtete Coulomb-Kräfte zwischen dem Kation und den negativen Enden der C-O Dipole zusammengehalten.

2.2. Anwendungsmöglichkeiten von Kronenäthern

Die Verwendung der Kronenäther hängt mit ihrer Fähigkeit zusammen, in nicht polaren organischen Lösungsmitteln Kationen zu solvatisieren. So können anorganische Salze mit Hilfe von Kronenäthern in organische Lösungsmittel extrahiert oder darin auch direkt gelöst werden. Es findet also eine Phasentransferreaktion von flüssig nach flüssig bzw. von fest nach flüssig statt, die von dem Kronenäther katalysiert wird.

In der Natur kommen ebenfalls macrocyclische Verbindungen vor, die Alkali- oder Erdalkalimetelle komplexieren, so z.B. Antibiotika (96) und Chlorophyll. Mit Hilfe der Kronenäther als Modell lassen sich daher Ionentransportphänomene untersuchen. So beeinflussen z.B. cyclische Polyäther den Kationentransport durch Doppelschicht-Membranen (97).

2.3. Kronenäther an Polymeren

Schon sehr früh wurden Kronenäther an Polymere fixiert. Kopolow et al. (12, 98, 99) polymerisierten 4'-Vinylbenzo-[15]-crown-5 und fanden, daß die Kaliumkomplexbildungstendenz des polymergebundenen Kronenäthers im Vergleich zum freien größer ist. Diese Tatsache läßt sich dadurch erklären, daß Kalium wegen seiner Größe im Vergleich zum Ringdurchmesser keinen 1:1-Komplex sondern nur einen 2:1-Komplex bilden kann, wie auch die Stöchiometrie bestätigt. Der 2:1-Komplex kann sich am Polymer leichter bilden, da dort zwei Ätherringe in enger Nachbarschaft am Polymer fixiert sind. Die Komplexbildung ist am Polymer eine bimolekulare Reaktion, während sie am freien Kronenäther eine termolekulare Reaktion ist.
Kronenäther an unlöslichen Polymeren sind öfters hergestellt worden (100, 101) und teilweise sind solche Polymere sogar käuflich.

Es wird nun untersucht, ob Kronenäther an einem wasserlöslichen Polymer zur Metallanreicherung geeignet sind, und welche weiteren Anwendungen möglich sind. In der Katalyse könnten lösliche polymere Kronenäther Vorteile bringen, insbesondere durch die leichte Abtrennung des Polymers durch Ultrafiltration oder Ausfällen.

2.3.1. Synthese von PEG-Gly 4'-Carboxybenzo-[15]-crown-5

Ein Kronenäther, der an einen polymeren Träger angebracht werden soll, muß einerseits eine funktionelle Gruppe haben,

die mit dem Polymer reagieren kann, andererseits wird die Synthese des Kronenäthers im alkalischen Medium mit aliphatischen Halogenverbindungen durch solch reaktive Gruppen (so z.B. Carboxyl-, Amino-, Halogen- und Alkoholgruppen) gestört. Diese Schwierigkeit kann umgangen werden, indem man entweder eine reaktive Gruppe, wie bei der Peptidsynthese, reversibel blockiert oder von Verbindungen ausgeht, die selber keine Nebenreaktionen eingehen, aus denen jedoch leicht ein reaktives Derivat hergestellt werden kann.
Soll Polyäthylenglykol (PEG) als polymerer Träger eingesetzt werden, eignet sich am besten eine Veresterung oder eine Säureamidbildung als Verknüpfungsreaktion. Der zu synthetisierende Kronenäther muß also als Substituent eine Carboxylgruppe haben (Abb. 20). Da sich aromatische Aldehyde leicht zur entsprechenden Säure oxydieren lassen und unter den Reaktionsbedingungen der Kronenäthersynthese nicht reagieren, wird versucht, 2,3(4'-Formylbenzo)-1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadeken(2) oder 4'-Formylbenzo-[15]-crown-5 zu synthetisieren.

2.3.1.1. Darstellung von 2,3(4'-Formylbenzo)-1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadeken(2) oder 4'-Formylbenzo-[15]-crown-5

1,2-Dihydroxy-4-benzaldehyd wird in 1-Butanol gelöst, mit Natriumhydroxid versetzt und 1,13-Dichloro-3,6,9-trioxaundekan zugegeben. Aus dem Reaktionsgemisch können weiße Kristalle isoliert werden. Die Substanz wird durch ^{1}H-PFT-NMR- (Abb. 21, Tab. 7), ^{13}C-PFT-NMR- (Abb. 22, Tab. 9), IR- (Abb. 23, Tab. 10) und Massen-Spektren (Abb. 24, Tab. 8) identifiziert.

Abbildung 20: Synthese von 4'-Carboxybenzo- [15]-crown-5 und seine Verknüpfung mit einem Polymer

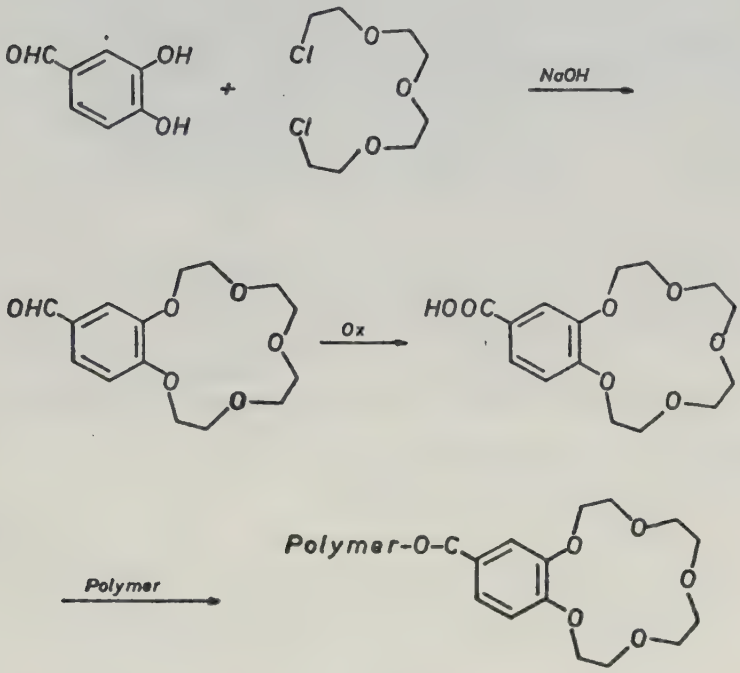


Abbildung 21: ^{1}H-PFT-NMR-Spektrum von 4'-Formylbenzo- [15]-crown-5 in $CDCl_3$/TMS

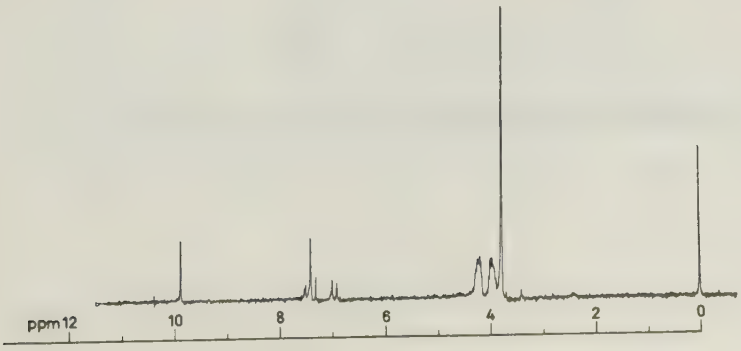


Tabelle 7: Verschiebung und Zuordnung der Protonensignale von 2,3(4'-Formylbenzo)-1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadeken(2) oder 4'-Formylbenzo-[15]-crown-5 (s. auch Abb. 27).

Verschiebung	Aufspaltung	Zuordnung
3,7 ppm	Singulett	C_8H_2-C_9H_2 und $C_{11}H_2$-$C_{12}H_2$
3,95 ppm	Multiplett	C_6H_2 und $C_{14}H_2$
4,15 ppm	Multiplett	C_5H_2 und $C_{15}H_2$
6,9 - 7,5 ppm	Multiplett	Aromat
9,8 ppm	Singulett	Aldehydproton

Abbildung 22: ^{13}C-PFT-NMR-Spektrum von 4'-Formylbenzo-[15]-crown-5 in $CDCl_3$

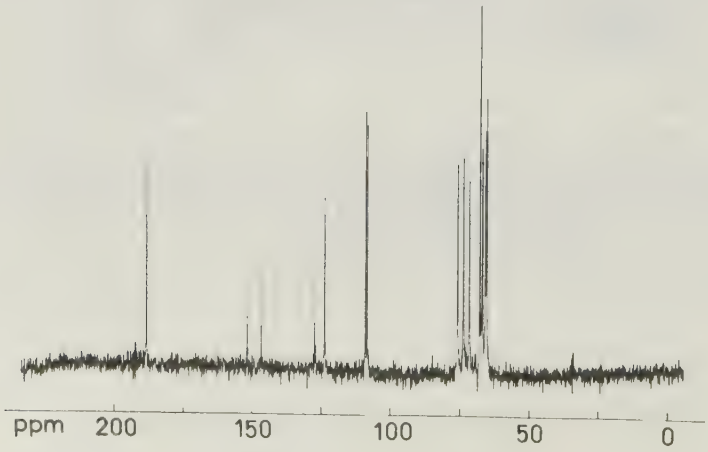
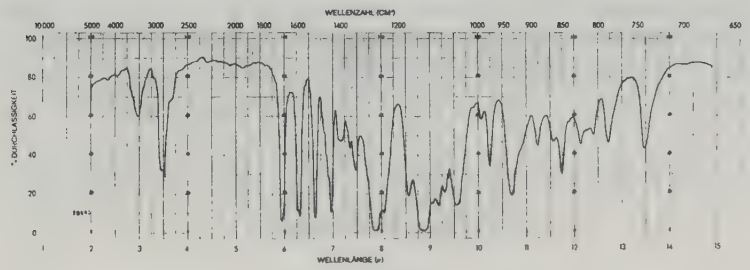


Abbildung 23: IR-Spektrum von 4'-Formylbenzo- [15] -crown-5



Das ^{13}C-NMR- und das IR-Spektrum von 4'-Formylbenzo- [15] -crown-5 werden zusammen mit den Spektren der entsprechenden Säure diskutiert (Tab. 9 u. 10).

Abbildung 24: Massenspektrum von 4'-Formylbenzo- [15] -crown-5

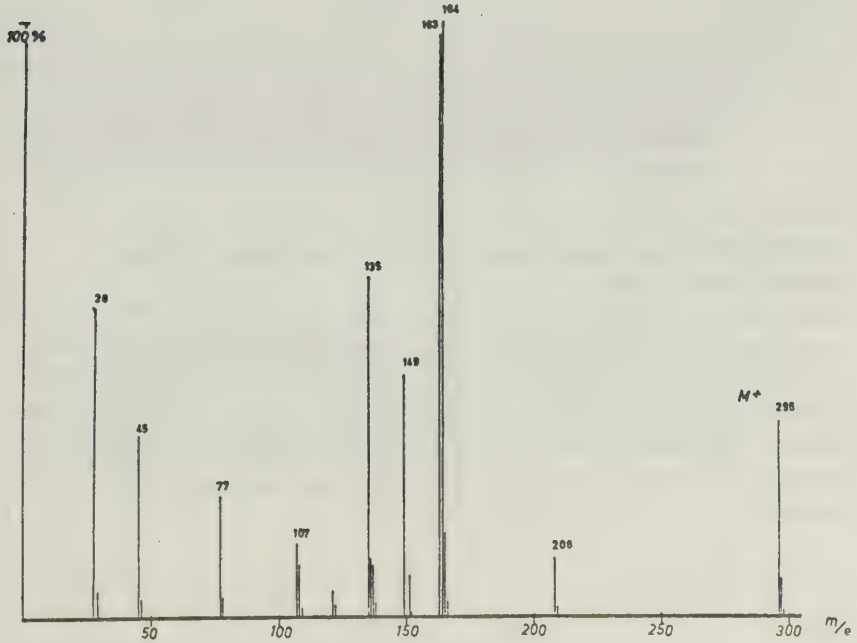
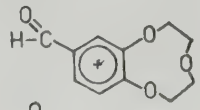
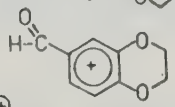
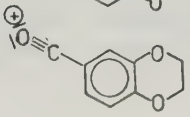
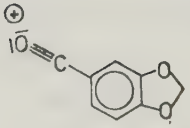


Tabelle 8: Die wichtigsten Massen und ihre vermutete Zuordnung des Massenspektrums von 4'-Formylbenzo-[15]-crown-5

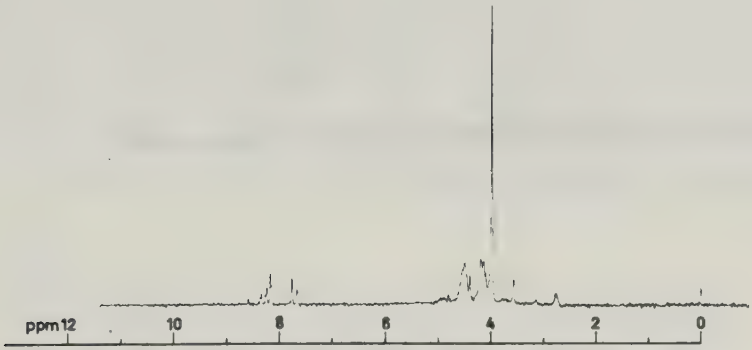
Masse	Zuordnung
312	M^+
208	
164	
163	
149	

2.3.1.2. Darstellung von 2,3(4'-Carboxybenzo)-1,4,7,10,13-pentaoxacyclodeken(2) oder 4'-Carboxybenzo-[15]-crown-5

Die Oxydation von 4'-Formylbenzo-[15]-crown-5 zu der entsprechenden Säure gelingt mit Ag_2O in der Kälte in einem Wasser-Äthanol-Gemisch.
Eine andere Oxydationsmöglichkeit besteht darin, die Komplexbildungsfähigkeit des Kronenäthers auszunützen. 4'-Formylbenzo-[15]-crown-5 wird in Methylenchlorid gelöst und $KMnO_4$ dazugegeben. Das $KMnO_4$ löst sich mit violetter Farbe vollständig. Nach kurzer Zeit verschwindet die $KMnO_4$-Färbung und Braunstein fällt aus. Die Reaktion verläuft quantitativ.

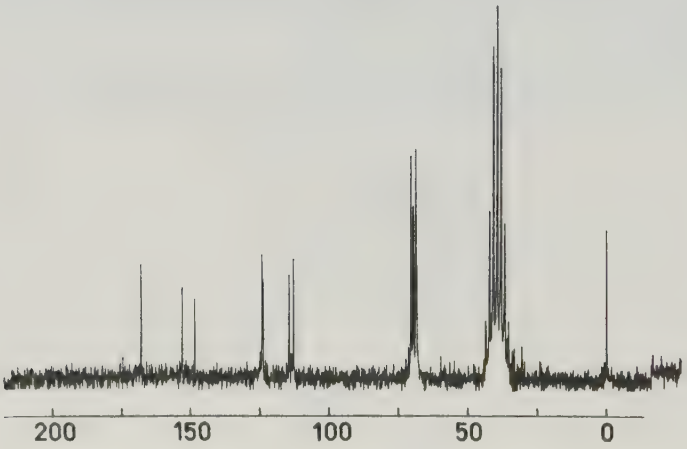
4'-Carboxybenzo-[15]-crown-5 ist wie der entsprechende Aldehyd in CH_2Cl_2 löslich, jedoch im Gegensatz zu diesem in $CHCl_3$ unlöslich. Identifiziert wird die Verbindung durch das 1-H-PFT-NMR-Spektrum (Abb. 25), das ^{13}C-PFT-NMR-Spektrum (Abb. 26, Tab. 9), das IR-Spektrum (Abb. 28, Tab. 10) und das Massenspektrum (Abb. 29, Tab. 11).

Abbildung 25: ^{1}H-PFT-NMR-Spektrum von 4'-Carboxybenzo-[15]-crown-5 in DMSO/TMS



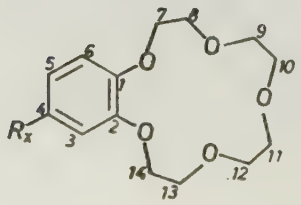
Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Säure (Abb. 25) zeigt im Vergleich zum Aldehyd eine Verschiebung aller Protonensignale nach tieferem Feld. Das Säureproton kann, da DMSO als Lösungsmittel benutzt wird, nicht beobachtet werden.
Am besten läßt sich die Säure vom Aldehyd durch das ^{13}C-NMR-Spektrum (Abb. 26) unterscheiden.

Abbildung 26: ^{13}C-PFT-NMR-Spektrum von 4'-Carboxybenzo-[15]-crown-5 in DMSO/TMS



2.3.1.3. Diskussion der ^{13}C-NMR-Spektren von Benzo-[15]-crown-5 und seinen Derivaten

Abbildung 27: Benzo-[15]-crown-5 und seine Derivate



$R_1 = H$

$R_2 = C(=O)H$

$R_3 = C(=O)OH$

Tabelle 9: ^{13}C-Verschiebung und Zuordnung von Benzo-[15]-crown-5, 4'-Formylbenzo-[15]-crown-5 und 4'-Carboxybenzo-[15]-crown-5

Substituent R (s.Abb. 27)	H ppm	CHO ppm	COOH ppm
C_1	149,4	153,7	152,4
C_2	149,4	149,7	148,0
C_3	114,5	112,3	114,1
C_4	121,5	130,5	123,2
C_5	121,5	126,9	123,5
C_6	114,5	111,7	112,4
C_R		190,7	167,1
C_7	69,7	68,9	68,3
C_8	69,2	69,1	68,5
C_9	70,6	69,4	69,5
C_{10}	71,9	70,5	70,3
Lösungsmittel	$CDCl_3$	$CDCl_3$	$DMSOd_6$

Die Zuordnung der aromatischen Kohlenstoffe des unsubstituierten Kronenäthers gelingt durch Aufnahme eines off-Resonanz-Spektrums. Durch diese Messung können C_1, C_2, die keine Protonen tragen und deshalb nicht aufspalten, von C_4, C_5 und C_3, C_6 unterschieden werden. Wird der unterschiedliche Substituenteneinfluß des Polyätherringes auf C_4, C_5 sowie C_3 und C_6 berücksichtigt, können auch diesen Kohlenstoffatomen ihre Signale zugeordnet werden. Bei den substituierten Kronenäthern lassen sich C_1, C_2, C_4 von C_3, C_5, C_6 durch das off-Resonanz-Spektrum unterscheiden. C_4 erfährt durch den Substituenten R eine charakteristische Tieffeldverschiebung. C_1 und C_2 werden durch den Einfluß des Polyätherrringes ebenfalls nach tieferem Feld verschoben, wobei das in para-Stellung zum Substituenten stehende C_1 um ca. 4 ppm höher liegt als C_2.

C_3 und C_6 werden (wie auch im Falle des unsubstituierten Kronenäthers) durch den Polyätherring nach höherem Feld verschoben und können somit von C_5 unterschieden werden. Die Unterscheidung zwischen C_3 und C_6 erfolgt durch den Substituenteneffekt von R. C_6 befindet sich in Metastellung zu dem Substituenten R und erfährt deshalb einen wesentlich geringeren Einfluß im Vergleich zu C_3.
Vergleicht man R = H mit R = CHO, so ist C_5 um 5,5 ppm nach tieferem Feld verschoben. Derselbe Effekt sollte sich auch auf C_3 auswirken. Das bedeutet, daß in den beiden substituierten Verbindungen C_3 tiefer liegt als C_6.

Die Verschiebungen der Polyätherkohlenstoffe unterscheiden sich nur gering, so daß eine eindeutige Zuordnung schwierig ist. Die vorgeschlagene Zuordnung wird unter Berücksichtigung des Einflusses des Benzolrings und dem Vergleich mit offenkettigem PEG gemacht.

Abbildung 28: IR-Spektrum von 4'-Carboxybenzo- [15] -crown-5

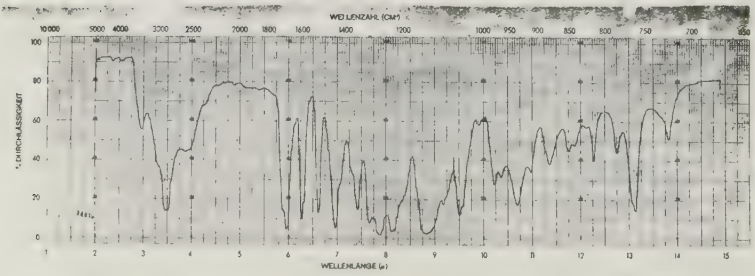


Tabelle 10: Zuordnung der wichtigsten Schwingungen im IR-Spektrum von Benzo-[15]-crown-5, 4'-Formylbenzo-[15]-crown-5 und 4'-Carboxybenzo-[15]-crown-5

Substituent R (s.Abb.27)	H cm^{-1}	CHO cm^{-1}	COOH cm^{-1}	Zuordnung
			3000	H-Brückenbande
	ca. 2940	ca. 2940	ca. 2900	(C-H)
			2560	(O-H) Obertöne u. Kombinationsbanden
		1680	1682	C=C
	1590	1590	1590	C-C *
	1500	1516	1516	C-C
	1455	1440	1440	C-C
			1308	C-O
	1260	1270	1276	C-O-C aromatisch
	1130	1132	1136	as C-O-C
	1054	1044	1054	C-O-C
			902	O-H

* Diese Bande ist beim Aldehyd und der Säure aufgespalten, da die Konjugation der Doppelbindungen mit der CO-Gruppe erfolgt.

Abbildung 29: Massenspektrum von 4'-Carboxybenzo- [15] -crown-5

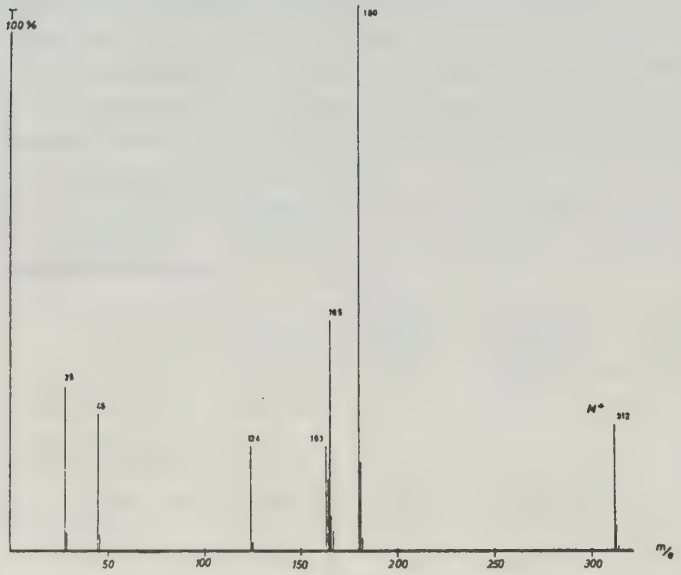


Tabelle 11: Die wichtigsten Massen und ihre vermutete Zuordnung des Massenspektrums von 4'-Carboxybenzo- [15] -crown-5

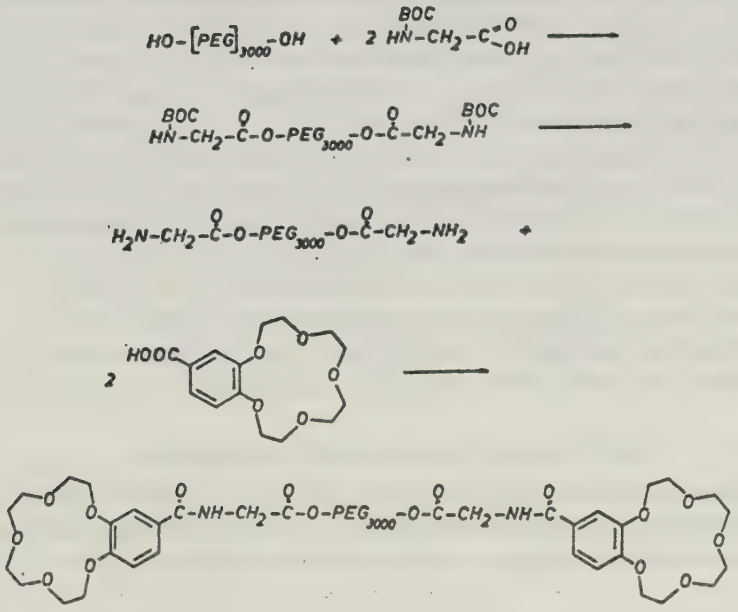
Masse	Zuordnung
312	M^+
180	oder
163	

Wie Abb. 24 und 29 zeigt, sind die Massenspektren der Kronenäther wenig aussagekräftig. Dies ist häufig bei Ringverbindungen festzustellen.

2.3.1.4. Verknüpfung von 4'-Carboxybenzo-[15]-crown-5 mit Polyäthylenglykol

Da die direkte Veresterung von aromatischen Carbonsäuren mit Polyäthylenglykol (PEG) erfahrungsgemäß nur mit sehr geringen Ausbeuten abläuft (25), wird 4'-Carboxybenzo-[15]-crown-5 über eine Ankergruppe an PEG gebunden. Diese Ankergruppe muß sowohl mit PEG als auch mit der Carbonsäure gut reagieren. Diese Voraussetzungen erfüllt Glycin, das jedoch, um bei der Veresterung die Säureamidbindung zu verhindern, als tert.-Butyloxycarbonyl-(BOC)-Derivat eingesetzt wird (Abb. 30).

Abbildung 30: Verknüpfung von 4'-Carboxybenzo-[15]-crown-5 mit PEG



Die Veresterung von PEG_{3000} mit BOC-Glycin

Aus BOC-Glycin wird mit Dicyclohexylcarbodiimid das symmetrische Anhydrid gebildet, das nach dem Absaugen des ausgefallenen Dicyclohexylharnstoffes ohne weitere Isolierung zu einer Lösung von PEG_{3000} gegeben wird. Nach mehrtägiger Reaktionszeit wird der Ansatz aufgearbeitet. Die Beladung des Polymers mit BOC-Glycin wird mit Hilfe der Aminosäureanalyse bestimmt und beträgt 70 %. Die BOC-Gruppe wird mit HCl/Eisessig abgespalten. Zur Kontrolle wird die Menge an Aminohydrochloridgruppen einer kleinen Probe mittels Titration mit NaOH bestimmt. Die Titration ergibt dasselbe Ergebnis wie die Aminosäureanalyse.

Kupplung von PEG-Gly mit 4'-Carboxybenzo-[15]-crown-5

4'-Carboxybenzo-[15]-crown-5 wird mit Hilfe von Dicyclohexylcarbodiimid an PEG-Gly gekuppelt. Die Abnahme der Aminogruppen und damit die Säureamidbildung wird mittels des Fluram-Tests, der ein empfindlicher Nachweis für freie Aminogruppen ist, verfolgt. Die Beladung des Polymers mit Kronenäther kann nach der Aufarbeitung mittels UV-Messungen bestimmt werden.
Man stellt eine Verdünnungsreihe des freien Kronenäthers her, der im UV bei 289 nm maximal absorpiert, mißt die Extinktion und trägt diese gegen die Konzentration auf, wobei eine Gerade erhalten wird. Eine bestimmte Menge an PEG-Gly-4'-Carboxybenzo-[15]-crown-5 wird ebenfalls vermessen und so die Beladung bestimmt. Diese beträgt 66,2 %, bezogen auf die Zahl der vorhandenen OH-Gruppen des PEG.

2.3.2. Komplexbildung des polymeren Kronenäthers

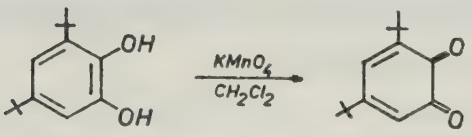
Die Ringgröße von [15]-crown-5 beträgt 1,7 - 2,2 Å (81). Vergleicht man diesen Wert mit dem Ionendurchmesser verschiedener Metallionen, so wird die beste Übereinstimmung mit dem Wert von Na^+ (1,9 Å) erhalten. Jedoch werden auch

mit K^+ (2,66 Å) und Ag^+ (2,52 Å) Komplexe erhalten, die stöchiometrisch wahrscheinlich 2:1-Komplexe sind.
Die Anreicherung von z.B. Silber aus wässeriger Lösung mit Hilfe des polymeren Kronenäthers ist nicht möglich, da die Komplexstabilität in Wasser zu gering ist.
Dies zeigt sich schon bei der Synthese von 4'-Carboxybenzo-[15]-crown-5 mit Ag_2O. Der entstandene Silberkomplex läßt sich durch Waschen mit Wasser leicht zerstören. Außerdem spielen bei der Komplexbildung mit Kronenäther die Anionen eine entscheidende Rolle, was für die Metallanreicherung ungünstig ist.

2.3.3. Katalytische Verwendung des polymeren Kronenäthers bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat

In CH_2Cl_2 ist $KMnO_4$ unlöslich, gibt man jedoch Kronenäther dazu, löst es sich unter violetter Färbung.
Der polymere Kronenäther wird dazu verwendet in CH_2Cl_2 3,5-Di-tert.-butylbrenzchatechin mit $KMnO_4$ zum entsprechenden Chinon zu oxydieren (Abb. 31).

Abbildung 31: Oxydation von 3,5-Di-tert.butylbrenzchatechin mit $KMnO_4$ zum entsprechenden Chinon.



Die $KMnO_4$-Farbe verschwindet nach Zugabe des Brenzchatechins fast augenblicklich. Nach 30 Minuten kann mittels Dünnschichtchromatrographie ein 100%-iger Umsatz festgestellt werden.

2.4. Komplexbildung von Polyäthylenglykolen

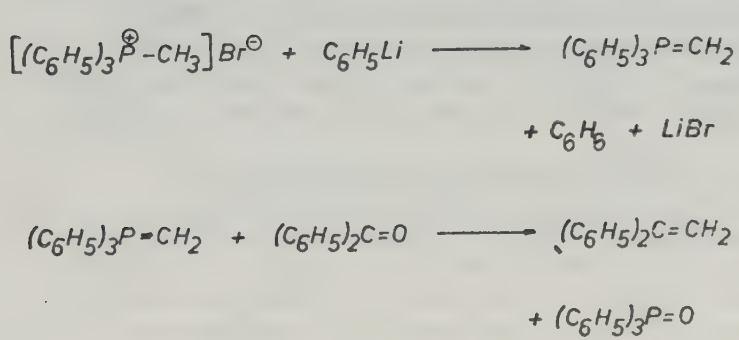
Um zu prüfen, ob die Löslichkeit von $KMnO_4$ in CH_2Cl_2 alleine auf den Kronenäther zurückzuführen ist, wird die Oxydation auch mit unbeladenem PEG_{3000} und der gleichen Menge $KMnO_4$ versucht. Das $KMnO_4$ löst sich tatsächlich in CH_2Cl_2 auf, wenn PEG_{3000} zugegeben wird. Die Oxydation des 3,5-Di-tert.butylbrenzchatechins verläuft mit unbeladenem PEG_{3000} genauso, wie mit dem polymeren Kronenäther. In der Literatur gibt es einige Hinweise darauf, daß PEG mit Metallionen wenig stabile Komplexe bilden kann (102, 103). Auch andere offenkettige Polyäther mit verschiedenen Endgruppen - Vögtle und Weber nennen sie "Potanden" - werden beschrieben(88).
Eigene Versuche ergeben, daß PEG mit unterschiedlichem Molekulargewicht die Löslichkeit von Alkalisalzen in CH_2Cl_2, THF und Benzol erhöht bzw. erst ermöglicht. Der Effekt ist nicht sehr groß, am geringsten in Benzol.
Eine große Rolle bei der Lösung von Alkaliionen in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von PEG spielt die Anwesenheit von Wasserspuren, die die Löslichkeit der Salze verhältnismäßig stark erhöhen. Solche Beobachtungen werden auch bei Kronenäthern gemacht und werden mit der hohen Komplexierungstendenz für Wassermoleküle erklärt.

3. Wittig-Reaktion am löslichen polymeren Träger

3.1. Die Wittig-Reaktion

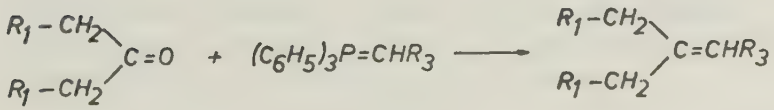
Im Jahre 1953 fanden Wittig und Geissler (109), daß Benzophenon mit Methylentriphenylphosphoran in fast quantitativer Ausbeute 1,1-Diphenyläthylen und Triphenylphosphanoxyd ergibt (Abb. 32). Das Phosphoran wurde aus Triphenylmethylphosphoniumbromid und Phenyllithium hergestellt.

Abbildung 32: Darstellung von 1,1-Diphenyläthylen aus Methylentriphenylphosphan und 1,1-Diphenyläthylen



Diese Entdeckung führte in den folgenden Jahren zu einer neuen Methode zur Darstellung von Olefinen (110-113), welche unter dem Namen "Wittig-Reaktion" bald größte Wichtigkeit in der präparativen organischen Chemie erhielt.
Ein Vorteil dieser Reaktion ist, daß die Carbonylgruppe spezifisch durch eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ersetzt wird (Abb. 33).

Abbildung 33: Wittig-Reaktion

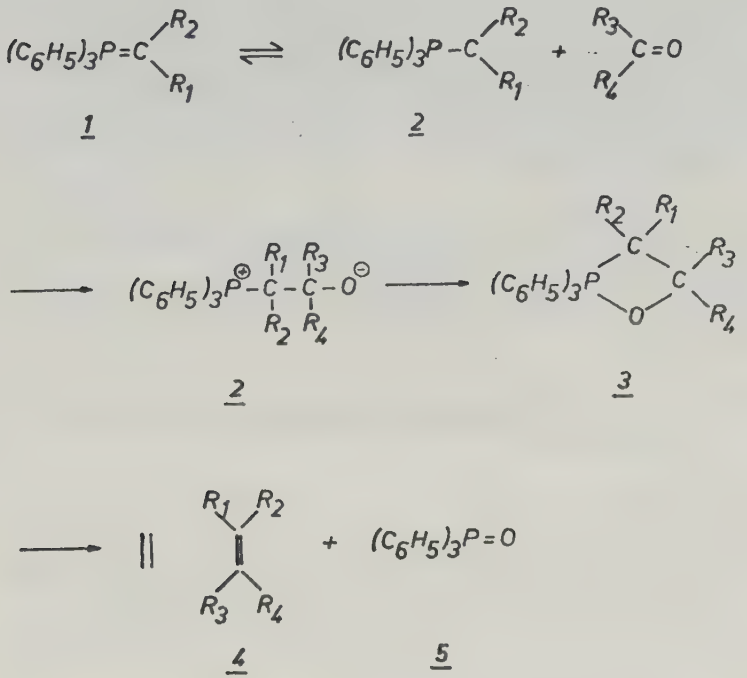


Die ältere Methode, Carbonylverbindungen zu Olefinen umzusetzen, besteht darin, zuerst eine Grignard-Reaktion durchzuführen. Dieser folgt dann eine Dehydratisierung des entstehenden Carbinols, wobei gewöhnlich die Stellung der Doppelbindung jedoch nicht einheitlich ist.
Ein weiterer Vorteil der Wittig-Reaktion ist, daß sie im alkalischen Medium und gewöhnlich unter sehr milden Bedingungen durchgeführt wird. Deshalb ist sie die einzige Methode zur Darstellung von empfindlichen Olefinen, wie den Cartenoiden, Methylensteoriden und anderen Naturprodukten.

3.2. Der Mechanismus der Wittig-Reaktion (114)

Im ersten Schritt greift das nukleophile Ylid (1) den elektrophilen Carbonyl-Kohlenstoff an und bildet eine zwitterionische Zwischenstufe, das Betain (2). Dies zerfällt intramolekular und irreversibel über das kurzlebige Vierringphosphoran (3) zu Olefin (4) und Triphenylphosphanoxid (5) (Abb. 34).

Abbildung 34: Mechanismus der Wittig-Reaktion



3.3. Polymere Wittig-Reagentien

In der Literatur (115-118) werden mehrfach Wittig-Reaktionen mit unlöslichen Polymeren, die Triphenylphosphangruppen tragen, beschrieben. Als unlösliches Polymer wird in allen diesen Arbeiten vernetztes Polystyrol verwendet.
Das Polymer wird in einem Lösungsmittel suspendiert, und mit den niedermolekularen Reaktionspartnern (Bromverbindung, Base und Carbonylkomponente) versetzt.

Die Reinigung nach jedem Schritt erfolgt durch Auswaschen oder Extrahieren (117, 118). Ein Vorteil der polymeren Wittig-Reaktion im Vergleich zu der niedermolekularen Durchführung besteht darin, daß ein Überschuß an niedermolekularen Reagentien keine Trennprobleme verursacht und damit ein quantitativer Umsatz angestrebt werden kann. Die Bildung von Nebenprodukten kann in einigen Fällen dadurch unterdrückt werden, daß leicht zu isolierende Zwischenprodukte abgetrennt werden.

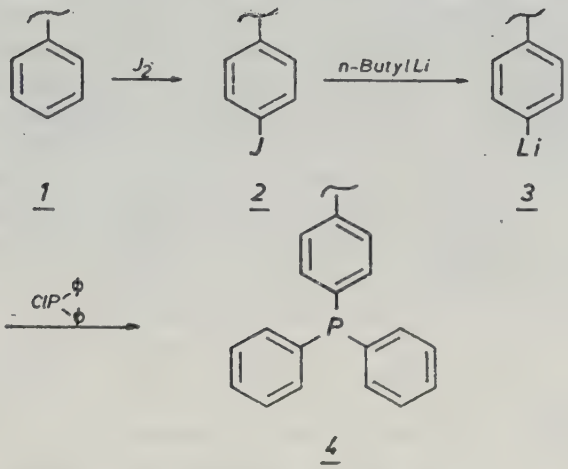
3.4. Die Wittig-Reaktion mit löslichen Polymeren

Während die Reaktion an unlöslichen Polymeren heterogen verläuft, kann mit löslichen Polymeren in homogener Phase gearbeitet werden.

3.4.1. Der lösliche polymere Träger für die Olefinierung nach Wittig

Als lösliches Polymer wurde in dieser Arbeit linear polymerisiertes Polystyrol (1) verwendet, das mit Jod selektiv in para-Stellung jodiert wird. Das jodierte Polystyrol (2) wird dann mit n-Buthyllithium umgesetzt, wobei das Jod durch Lithium substituiert wird. Die metallierte Verbindung (3) reagiert mit überschüssigem Chlordiphenylphosphan zu Poly-p-vinyltriphenylphosphan (Abb. 35).

Abbildung 35: Darstellung des polymeren Trägers

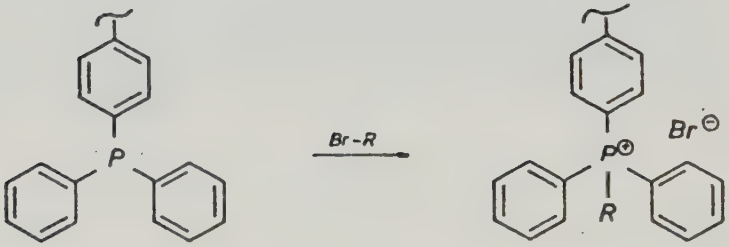


Die Reinigung nach den jeweiligen Schritten erfolgt durch Ausfällen aus benzolischer Lösung mittels Methanol als Fällungsmittel.

3.4.2. Darstellung der Poly-p-vinyltriphenylphosphoniumbromide

Das getrocknete Poly-p-vinyltriphenylphosphan wurde in verschiedenen Lösungsmitteln im Überschuß mit der entsprechenden Bromverbindung am Rückfluß gekocht (Abb. 36).

Abbildung 36: Darstellung der Poly-p-vinyltriphenylphosphoniumbromide



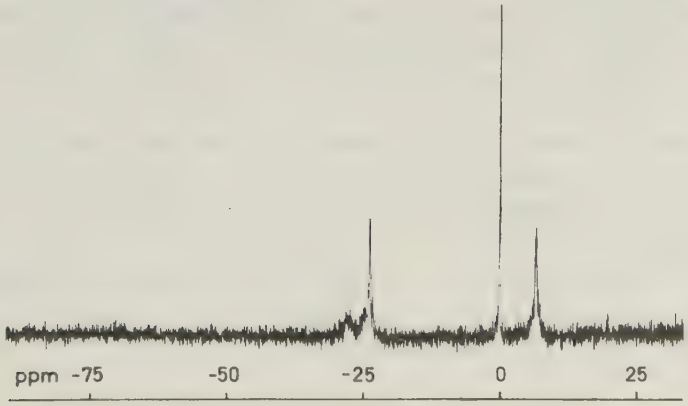
Es zeigt sich, daß in THF der Umsatz unabhängig vom Überschuß der Bromverbindung und der Reaktionszeit geringer ist als in Toluol, wie auch bei der Umsetzung mit Triphenylphosphan festgestellt wird. Diese Tatsache läßt sich sicher auf die erhöhte Reaktionstemperatur zurückführen.

Tabelle 12: Reaktionsbedingungen für die Darstellung der Poly-p-vinyltriphenylphosphoniumbromide

Bromid-Verbindung	Lösungsmittel	Reaktionszeit	Br Gehalt des Polymers	Umsatz
n-Brombutan	THF	1 d	3,37 %	34,0 %
n-Brombutan	THF	3 d	3,44 %	34,7 %
n-Brombutan	Toluol	1 d	5,56 %	62,4 %
n-Brombutan	Toluol	3 d	5,60 %	63,1 %
n-Bromhexan	Toluol	3 d	6,01 %	70,9 %
n-Bromhexan	Toluol	1 d	6,1 %	72,4 %

Die Löslichkeit der Poly-p-vinyltriphenylphosphoniumbromide ist in Toluol und Benzol im Vergleich zum Poly-p-vinyltriphenylphosphan stark erniedrigt. Es läßt sich auch nicht mit Methanol ausfällen. Daher wird das Bromid durch Ausfällen aus einer Lösung von Dioxan oder THF mit Petroläther gereinigt. Eine andere Möglichkeit, das Poly-p-vinyltriphenylphosphoniumbromid zu reinigen und von der überschüssigen, niedermolekularen Bromidverbindung zu trennen, wäre die Ultrafiltration. Die Reinigung durch Ausfällen des Polymers erfordert im Labor jedoch einen geringeren Zeitaufwand und wird deshalb ausschließlich angewandt.
Zur Charakterisierung der Poly-p-vinyltriphenylphosphoniumbromide wurden ^{31}P-Kernresonanzspektren aufgenommen (Abb. 37). Erwartungsgemäß erhält man zwei Resonanzsignale. Das eine, bei 6,5 ppm, bezogen auf H_3PO_4 als externer Standard, kann durch Vergleich mit Triphenylphosphan der Triphenylphosphangruppe zugeordnet werden. Das andere Signal, bei -23,6 ppm, muß also zu der Triphenylphosphoniumbromidgruppe gehören.

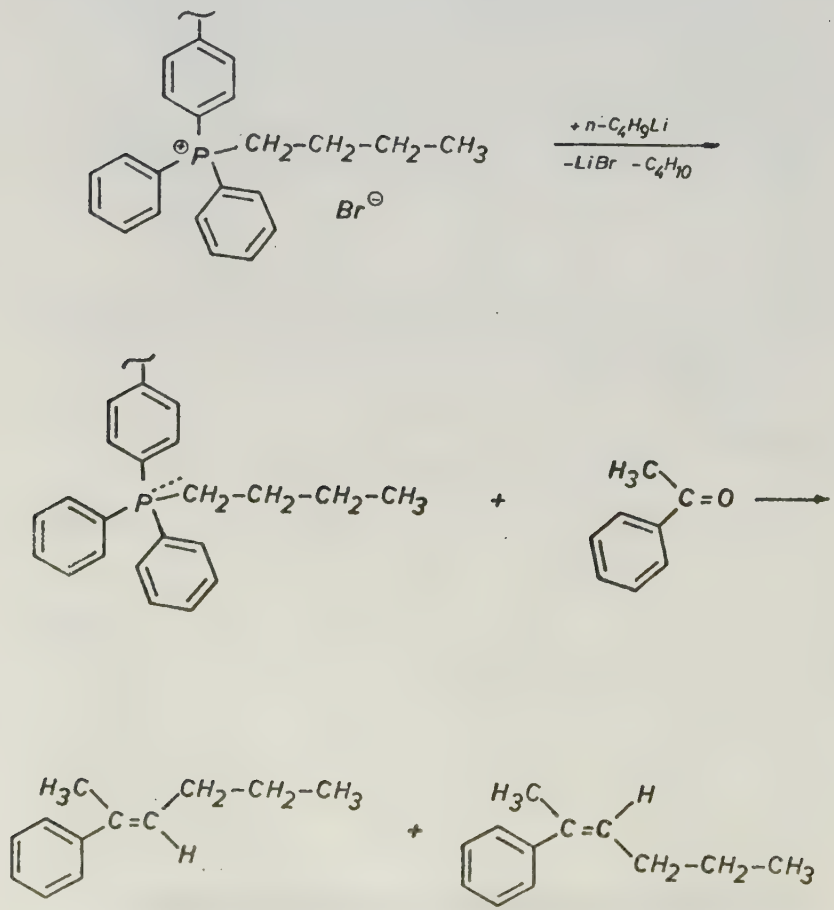
Abbildung 37: Beispiel eines ^{31}P-PFT-NMR-Spektrums von Poly-p-vinyltriphenylphosphoniumbromid, in THF mit H_3PO_4 als Standard



3.4.3. Durchführung einer Olefinierung nach Wittig am löslichen Polymer

3.4.3.1. Darstellung von 2-Phenyl-2-hexen

Abbildung 38: Darstellung von 2-Phenyl-2-hexen



Zu dem in trockenem Dioxan gelösten Poly-p-vinyltriphinyl-phosphoniumbromid gibt man die genau berechnete Menge Base (Abb. 38). Als Base wird n-Butyllithium, gelöst in Benzol, verwendet. Es ist darauf zu achten, daß jeglicher Überschuß an n-Butyllithium vermieden wird, da dieser zu Nebenreaktionen führen kann. So können bei Basenüberschuß die entstehenden Olefine polymerisieren oder es kann bei Verwendung von Aldehyden als Carbonylkomponente die Cannizzaro-Reaktion als Konkurrenzreaktion ablaufen (119). Die Ylidbildung (2) zeigt sich an der gelborangen Färbung der Lösung. Man läßt eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur reagieren. Ein eventueller Basenüberschuß kann festgestellt werden, indem man eine geringe Menge der Reaktionslösung entnimmt und zu einer methanolischen Phenolphtaleinlösung gibt. Eine violette Färbung zeigt überschüssige Base an.

Zu der Ylidlösung gibt man die berechnete Menge Acetophenon, dem in einem bestimmten Verhältnis Heptadekan als interner Standard zugesetzt ist. Dann wird am Rückfluß gekocht. Der Reaktionsbeginn kann an einer Aufhellung der Reaktionslösung erkannt werden.
Jede halbe Stunde wird eine Probe entnommen und gaschromatographisch untersucht. Aus dem Verhältnis Acetophenon zu Heptadekan kann auf den Ablauf der Reaktion geschlossen werden. Entsprechend der Abnahme des Acetophenonpeaks im Gaschromatogramm erscheinen zwei neue Peaks. Diese können dem cis- und trans-2-Phenyl-2-hexen zugeordnet werden.
Die Zuordnung gelingt einerseits durch gaschromtographischen Vergleich mit authentischem Olefin, andererseits durch Untersuchung der Reaktionslösung mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie. Das Massenspektrum läßt jedoch keine Unterscheidung zwischen cis- und trans-Olefin zu.

Abbildung 39: Massenspektrum von 2-Phenyl-2-hexen

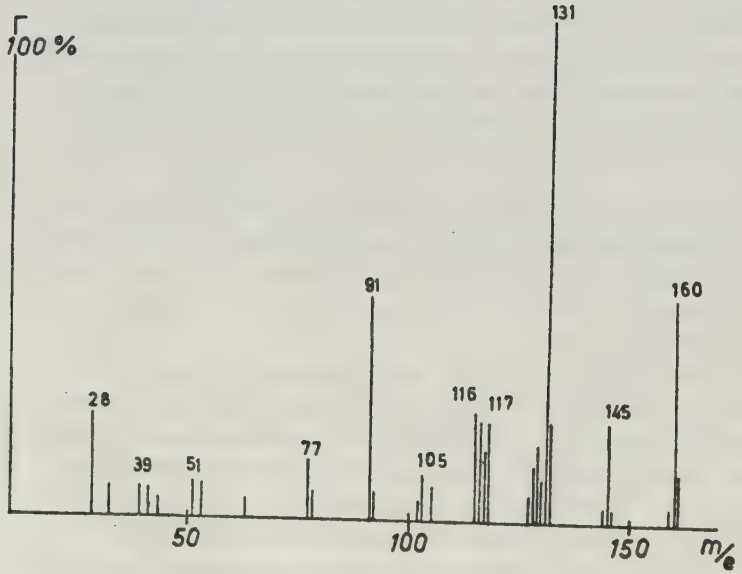


Tabelle 13: Massenzuordnung des Massenspektrums von 2-Phenyl-2-hexen

Masse	Zuordnung
160	M^+
145	$M-CH_3$
131	$M-C_2H_5$
117	$M-C_3H_7$
116	$M-(CH_3 + C_2H_5)$
91	C_6H_7
77	C_6H_5
51	$C_6H_5-(CH=CH)$

Am besten lassen sich cis- und trans-2-Phenyl-2-hexen mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektren unterscheiden (Abb. 40 u. Tab. 14).

Abbildung 40: 90 MHz-^{1}H-PFT-NMR-Spektrum von cis-2-Pheynl-2-hexen

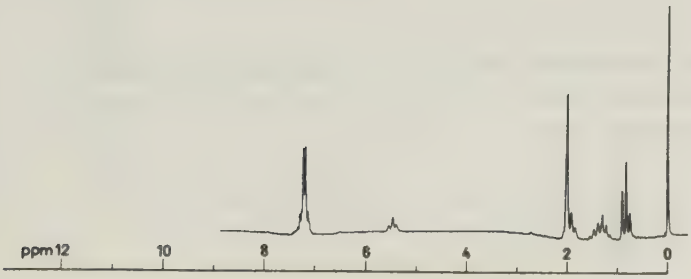


Tabelle 14: ^{1}H-Chemische Verschiebung δ in ppm, Aufspaltung und Zuordnung von cis-2-Phenyl-2-hexen

Verschiebung	Aufspaltung	Integral	Zuordnung
0,8	Triplett	3	CH_3
1,3	Multiplett	2	CH_2
1,9	halbverdecktes Multiplett	5	CH_2 olefinisch
2,0	Singulett		CH_3
5,4	Triplett	1	CH
7,4	Multiplett	5	Aromat

Mit Hilfe additiver Verschiebungsparameter Z für olefinische Protonen, die für verschiedene Gruppen bestimmt wurden (120, 121), kann die Verschiebung des olefinischen Protons, der cis- und trans-Verbindung berechnet werden.

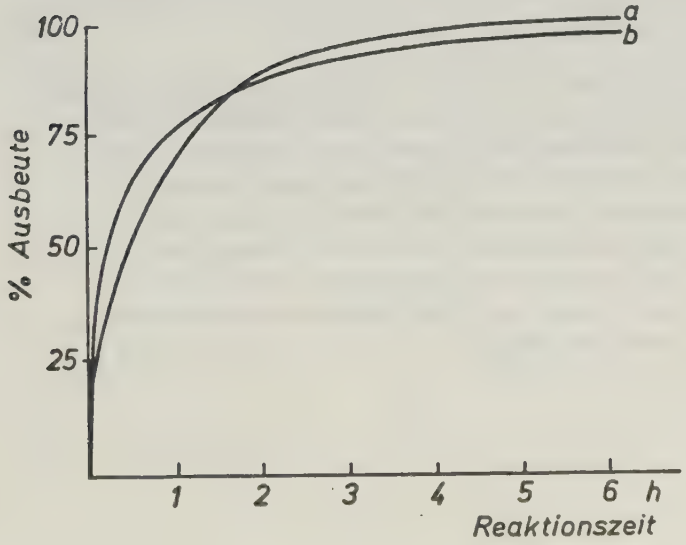
	Grundwert	$Z_{gem.}$	Z_{cis}	Z_{trans}		ber.	gef.
trans	5,25	+ 0,45	+ 0,36	- 0,28	=	5,78	5,80
cis	5,25	+ 0,45	- 0,22	- 0,07	=	5,41	5,46

Der Vergleich der berechneten und gefundenen δ Werte zeigt, daß das oben abgebildete Protonenspektrum, dem cis-2-Phenyl-2-hexen zuzuordnen ist.

3.4.3.2. Der Reaktionsverlauf einer Wittig-Reaktion am löslichen polymeren Träger am Beispiel der Darstellung von 2-Phenyl-2-hexen

Um den zeitlichen Verlauf der Olefinbildung graphisch darzustellen, wird die Ausbeute an 2-Phenyl-2-hexen bei verschieden langen Reaktionszeiten gegen die Reaktionszeit aufgetragen (Abb. 41). Die Olefinausbeute wird aus den Gaschromatogrammen der zu verschiedenen Zeiten entnommenen Proben bestimmt.

Abbildung 41: Kinetischer Verlauf der Darstellung von 2-Phenyl-2-hexen
a) Wittig-Reaktion am löslichen polymeren Träger in Dioxan
b) niedermolekulare Wittig-Reaktion in Dioxan



Die Endausbeute beträgt nach 5 Stunden annähernd 100 %. Zum Vergleich wurde unter denselben Reaktionsbedingungen, wie die der polymeren Reaktion, 2-Phenyl-2-hexen konventionell dargestellt, und die Ausbeute in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Die Kurven zeigen, daß sich die Olefinbildung am Polymer und die niedermolekulare Reaktion sowohl in der Reaktionszeit als auch in der Ausbeute nicht wesentlich unterscheiden.

Auch in der Stereospezifität kann kein gravierender Unterschied festgestellt werden. Während bei der Reaktion am Polymer das Verhältnis von cis-2-Phenyl-2-hexen zu trans-2-Phenyl-2-hexen 75,5 % zu 24,5 % beträgt, wird bei niedermolekularer Reaktionsführung ein cis- zu trans-Olefinverhältnis von 77 % : 23 % festgestellt.

3.4.3.3. Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes der polymeren Wittig-Reaktion

Für die Aufarbeitung des Olefins bieten sich zwei Möglichkeiten an.

1. Die Reaktionslösung wird ultrafiltriert, und so der polymere Träger vom niedermolekularen Produkt abgetrennt.
2. Schneller läßt sich das Polymer durch Ausfällen aus der Reaktionslösung mit Petroläther oder Methanol als Fällungsmittel abtrennen. Es genügt hierbei, im Gegensatz zu den Reinigungsschritten, eine einzige Ausfällung. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert oder abzentrifugiert und das Lösungsmittel abgezogen. Zurück bleibt das Rohprodukt, das durch Destillation gereinigt werden kann.

3.4.3.4. Darstellung von 3-Dimethyl-1-(2,6,6-trimethyl-cyclohexyl)-nonadien-(1,3)

Als weiteres Beispiel für eine Wittig-Reaktion am löslichen polymeren Träger wird ß-Jonon mit dem polymeren Ylid des Bromhexans zu 3-Dimethyl-1(2,6,6-trimethyl-cyclohexyl)-nonadien-(1,3),einer Verbindung, die ein ähnliches Kohlenstoffgerüst wie Vitamin A besitzt, umgesetzt (Abb. 42).

Die Reaktion wird wiederum in Dioxan durchgeführt. Als Base wird n-Butyllithium verwendet.
Nach 15-stündiger Reaktionszeit bei Zimmertemperatur wird das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Das Polymer wird ausgefällt und abzentrifugiert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand getrocknet.
Das Produkt wird dünnschichtchromatographisch untersucht. Es besteht aus mindestens zwei Komponenten, von denen nach der präparativen dünnschichtchromatographischen Trennung Massenspektren aufgenommen werden. Während die eine Verbindung als nicht umgesetztes ß-Jonon identifiziert wird, ist die andere Substanz auf Grund ihres Massenspektrums (Abb. 43, Tab. 15) 3-Dimethyl-1-(2,6,6-trimethyl-cyclohexyl)-nonadien-(1,3).

Abbildung 42: Darstellung von 3-Dimethyl-1-(2,6,6)-trimethyl-cyclohexyl)-nonadien-(1,3)

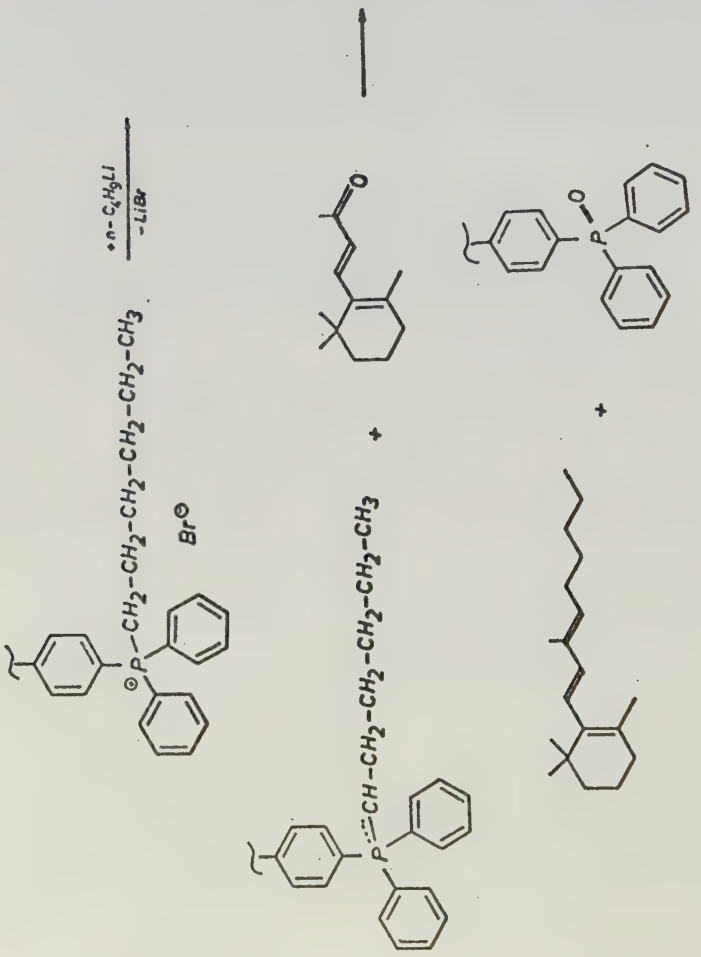


Abbildung 43: Massenspektrum von 3-Dimethyl-1-(2,6,6-trimethyl-cyclohexyl)nonadien-(1,3)

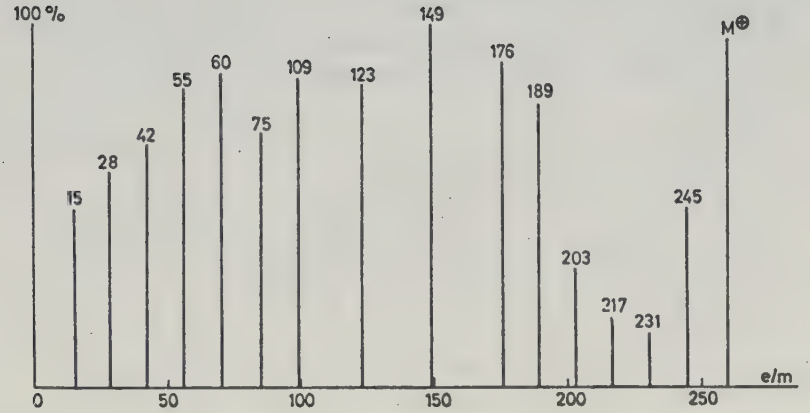


Tabelle 15: Massenzuordnung des Massenspektrums von 3-Dimethyl-1,-(2,6,6-trimethyl-cyclohexyl)-nonadien-(1,3)

Masse	Zuordnung	Masse	Zuordnung
260	M^+	203	$M-CH_3\ (CH_2)_3$
245	$M-CH_3$	189	$M-CH_3\ (CH_2)_4$
231	$M-CH_3\ (CH_2)$	176	$M-CH_3\ (CH_2)_4\ CH$
217	$M-CH_3\ (CH_2)_2$	149	$M-CH_3\ (CH_2)_4\ CH\ (CH_3)$

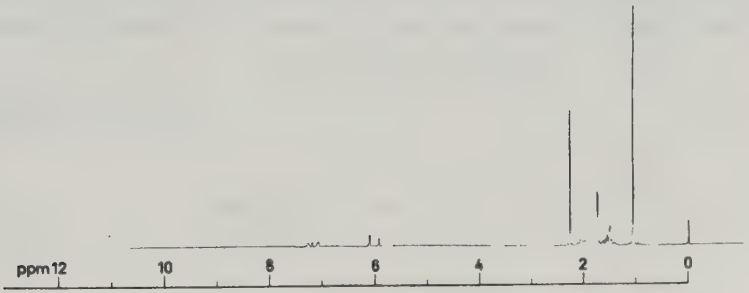
Es wurde versucht, die Olefinausbeute, entsprechend der GC-Messung bei 2-Phenyl-2-hexen, mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) zu bestimmen. Zwar kann das Reaktionsgemisch durch diese Methode gut getrennt werden, doch fand sich keine Verbindung, die alle Voraussetzungen einer Standardsubstanz hätte erfüllen können.
Die Standardsubstanz darf während der Wittig-Reaktion nicht reagieren, nicht flüchtig sein, muß sich mittels HPLC von der Ausgangsverbindung und dem Endprodukt trennen lassen und schließlich im UV, da ein UV-Detektor benützt wird, absorbieren.
Deshalb wird zur Ausbeutebestimmung ein ^{1}H-PFT-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches aufgenommen.
Die Protonenresonanz der aliphatischen Methylgruppe, die sich in -Stellung zur Ketogruppe des ß-Jonons befindet, ergibt ein scharfes Singulett bei 2,29 ppm.
Im Bereich zwischen 0,93 ppm - 1,11 ppm ist beim ß-Jonon das scharfe Singulett der Methylgruppe, die sich in 6-Stellung des Cyclohexenringes befindet, zu sehen (bei 1,06 ppm).
Beim Reaktionsprodukt erscheint in diesem Bereich noch die Resonanz der Protonen des Alkanrestes.

Aus dem Verhältnis der Flächen des Peaks bei 2,29 ppm und der Peaks im Bereich von 0,93 ppm - 1,11 ppm im Spektrum des Reaktionsproduktes läßt sich die Ausbeute an Olefin berechnen. Die Ausbeute an Olefin beim Arbeiten am löslichen polymeren Träger beträgt ca. 90 %. Dieses Ergebnis wird ungefähr auch bei niedermolekularer Reaktionsdurchführung erreicht.

Abbildung 44: a) ^{1}H-NMR-PFT-Spektrum von ß-Jonon

b) ^{1}H-NMR-PFT-Spektrum des Reaktionsgemisches nach der Olefinierung

a)

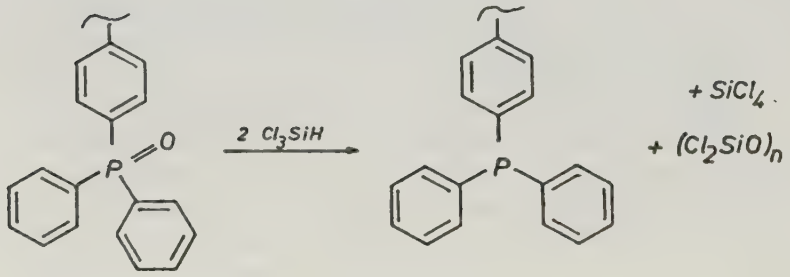


b)

3.4.4. Reduktion des Poly-p-vinyltriphenylphosphanoxid zu Poly-p-vinyltriphenylphosphan

Das bei der polymeren Wittig-Reaktion entstandene Poly-p-vinyltriphenylphosphanoxid wird durch dreimaliges Ausfällen gereinigt und mit Trichlorsilan wieder zu Poly-p-vinyltriphenylphosphan reduziert (Abb. 45).

Abbildung 45: Reduktion von Poly-p-vinyltriphenylphosphanoxid mit Trichlorsilan



Die Reaktion wird in benzolischer Lösung ausgeführt, wobei ein mindestens zweifacher Überschuß an Trichlorsilan benötigt wird, wenn man einen quantitativen Umsatz anstrebt. Der Grund hierfür ergibt sich aus dem Reaktionsablauf (122). Aus dem tertiären Phosphanoxid bildet sich zunächst Trichlorsilanol, das spontan HCl abspaltet, welches sich in Gegenwart von schon gebildetem tertiärem Phosphan mit noch nicht umgesetztem Trichlorsilan zu Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff umsetzt. Der während der Reaktion gebildete Chlorwasserstoff verwandelt also die Hälfte des eingesetzten Trichlorsilans zu Siliciumtetrachlorid, das damit für die Reaktion verloren geht.

$$R_3P = O + Cl_3SH \longrightarrow R_3P + Cl_3SiOH$$

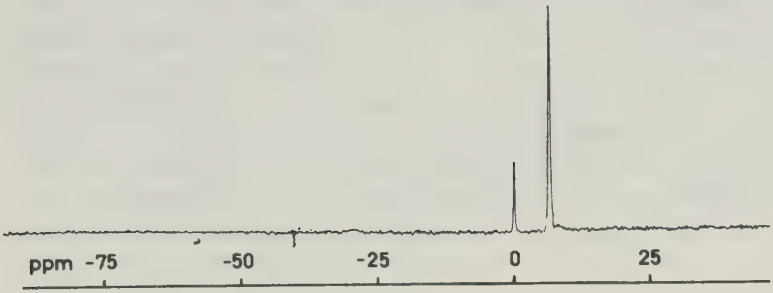
$$Cl_3SiOH \longrightarrow (Cl_2Si\text{-}O)_n + HCl$$

$$HCL + Cl_3SiH \longrightarrow H_2 + SiCl_4$$

$$R_3P = O + 2Cl_3SiH \longrightarrow R_3P + SiCl_4 + (Cl_2SiO)_n$$

Die Reduktion verläuft quantitativ, wie das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt (Abb. 46).

Abbildung 46: ^{31}P-PFT-NMR-Spektrum des Reduktionsproduktes von Poly-p-vinyltriphenylphosphanoxid in THF mit H_3PO_4 als Standard

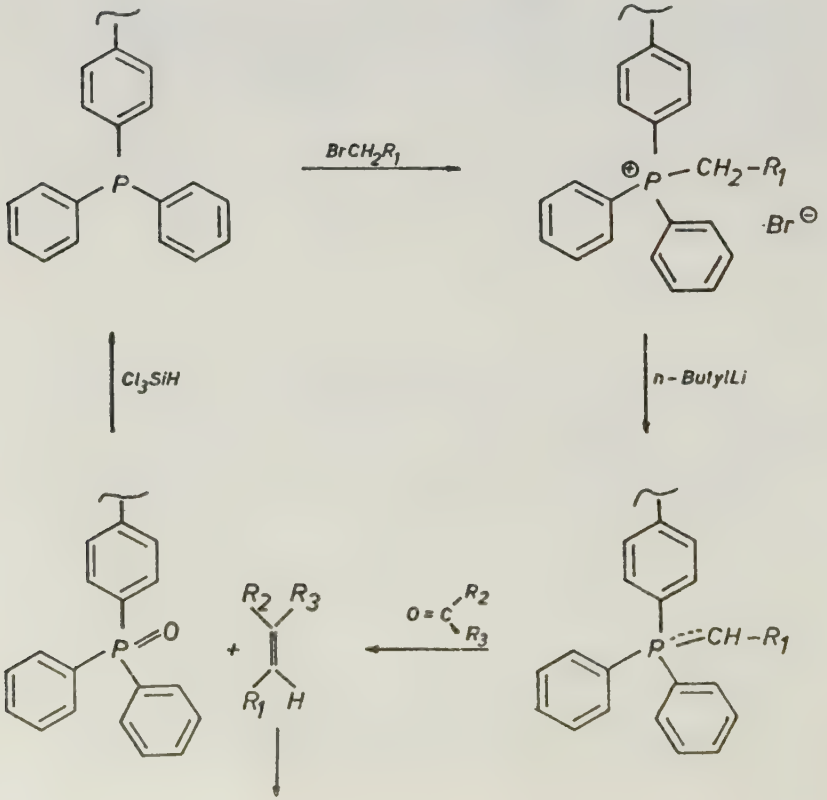


Die Verschiebung gegenüber H_3PO_4 beträgt 6,5 ppm. Dies entspricht der Verschiebung des Poly-p-vinyltriphenylphosphans. Das Poly-p-vinyltriphenylphosphanoxid hat dagegen eine Verschiebung von -29,2 ppm.

3.4.5. Wiedereinsetzung des löslichen polymeren Trägers zur erneuten Olefinierung nach Wittig

Das durch die Reduktion von Poly-p-vinyltriphenylphosphanoxid gewonnene Poly-p-vinyltriphenylphosphan wird erneut mit Brombutan umgesetzt, mit n-Butyllithium behandelt, und schließlich wird durch Zugabe von Acetophenon wiederum 2-Phenyl-2-hexen dargestellt. Mit demselben Polymer kann so mehrmals der Olefinierungscyclus durchgeführt werden (Abb. 47).

Abbildung 47: Reaktionsschema der cyclischen Olefinierung nach Wittig mit demselben löslichen Polymer



3.5. Vergleich der niedermolekularen Wittig-Reaktion mit der Durchführung am unlöslichen und löslichen Polymer (Tab. 17)

Die niedermolekulare Wittig-Reaktion wird in homogener Phase durchgeführt. Transportprobleme und sterische Hinderung des Agens sind gering. Die Reaktion läßt sich zu jeder Zeit mit allen spektroskopischen und chromatographischen Methoden verfolgen. Die Reinigung und Isolierung der Zwischen- und Endprodukte kann jedoch Schwierigkeiten bereiten. Eine Zurückgewinnung und Wiederverwendung des niedermolekularen Triphenylphosphans wird zu umständlich sein.
Die Durchführung der Wittig-Reaktion am unlöslichen Träger ist dagegen eine heterogene Reaktion. Überschüsse, die für einen höheren Umsatz notwendig sind, können leichter abgetrennt werden. Wenn das niedermolekulare Reagens und dessen Reaktionsprodukte Trennprobleme verursachen, hat sich die Umsetzung am unlöslichen Träger bewährt.
Heitz hat schon in seinen Arbeiten (117, 123) darauf hingewiesen, daß z.B. in einem gequollenen, mit 2 % Divinylbenzol vernetzten Polystyrol für Substanzen mit Molekulargewichten von 300 - 400 nur etwa 75 % des Porenvolumens zugänglich sind, und dieser Anteil mit der Einführung der sperrigen Triphenylphosphangruppen sicher wesentlich sinkt. Dementsprechend stellt er eine Ausbeuteverminderung gegenüber der niedermolekularen Reaktion fest (s. Tab. 16). Mit weniger vernetztem Polytyrol (mit 0,5 % Divinylbenzol vernetzt) werden Ausbeutewerte erhalten, die denen bei koventionellen Arbeiten entsprechen.

Tabelle 16: Ausbeute-Vergleich zwischen der konventionellen Wittig-Olefinierung und der Olefindarstellung durch Umsetzung mit triphenylphosphangruppenhaltigem, mit 2 % oder 0,5 % Divenylbenzol vernetztem Polystyrol

Halogenverbindung	Carbonylverbindung	Ausbeute % Polymer	
		2 %	0,5 %
Geranylbromid	p-Chlorbenzaldehyd	11	48
9-Fluorenylbromid	Benzaldehyd	68	86

Der beschriebene Effekt wird jedoch sicher auch bei diesem weniger vernetzten Polymer auftreten, wenn sperrige Moleküle, so zum Beispiel Naturstoffe eingesetzt werden.
Die Reinigung des Polymers und die Isolierung der Produkte erfordert beim unlöslichen Träger einen erheblichen Zeitaufwand. So extrahierte Heitz das Polymer 8-12 Stunden lang im Soxhlet. Die Wittig-Reaktion am löslichen Träger vereint sowohl die Vorteile der niedermolekularen Durchführung als auch der am unlöslichen Polymer. So spielen bei dieser Reaktion in homogener Phase Transportprobleme und sterische Hinderung größerer Moleküle keine Rolle. Mit allen analytischen Methoden kann zu jeder Zeit der Reaktionsverlauf kontrolliert werden.
Andererseits können Überschüsse und Reaktionsprodukte schnell und leicht durch Ausfällen und Ultrafiltration abgetrennt und isoliert werden. Die Wiedergewinnung des Poly-p-vinyltriphenylphosphans durch Reduktion des Poly-p-vinyltriphenylphosphanoxids ist leicht möglich.

Tabelle 17: Vergleich der verschiedenen Durchführungsmethoden der Wittig-Reaktionen

	niedermolekulare Reaktion	unlöslicher Träger	löslicher Träger
sterische Hinderung	keine	möglich	keine
Transportprobleme	keine	möglich	keine
analytische Kontrollmöglichkeiten	gut	schlecht	gut
Trennprobleme	möglich	keine	keine
Zeitaufwand	gering	groß	gering
Wiederverwendung der Phosphorverbindung	umständlich	möglich	möglich

C. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

1.1. Geräte

Folgende Geräte standen zur Verfügung:

Atomabsorption: Beckmann AAS 1428 mit Massmann-Küvette und Autolam Bruner II

NMR: Brucker HFX 90, Brucker WH 90, Brucker WP 60, Brucker WH 80

IR: Perkin-Elmer Infracord
Perkin-Elmer Spektrophotometer 221

MS: LKB 9000 mit GC/MS Kopplung
MAT 711 A Massenspektrometer, Varian

Schmelzpunktsbestimmungsapparat n. Tottoli der Fa. Büchi, Typ SMP 20

Lyophilisator: New Brunswick

Zentrifuge: Sorvall RC-2B mit Rotoren ss 11 u. 34

UV: Spektralphotometer RPQ 20 AV von Zeiss
PMQ II ebenfalls von Zeiss

Gaschromatograph: Carlo Erba Fractovap 2101 mit Elektrometer 180 u. Lt-Programmer
u. Leeds-Northrup Schreiber Speedomax

Hochdruckflüssigkeitschromatograph: Waters Associates Chromatography Pump 6000A mit Solvent Programm Model 660 und UV-Detektor-Knauer Spektralphotometer Typ 8100

Aminosäureanalysator: Beckmann Unichrom

Elementaranalyse: wurden im analytischen Servicelabor des Chemischen Zentralinstituts durchgeführt. Phosphoranalysen in den mikroanalytischen Laboratorien F. Pascher (Bonn), A. Bernhardt (Elbach) u. I. Betz (Kronach)

1.2. Lösungsmittel und Chemikalien

Alle benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch gereinigt. Äther, Benzol, Dioxan, THF und Toluol wurden über Natriumdispersion und teilweise unter Stickstoff destilliert. Methylenchlorid wird über P_4O_{10} getrocknet und destilliert. Essigsäure wird ebenfalls über P_4O_{10} destilliert. Äthanol und Methanol werden mit Magnesium getrocknet und destilliert.
1,2 n HCl/Eisessig wird durch Einleiten von HCl-Gas in Essigsäure hergestellt.
Lineares Polystyrol vom Typ 157 A mit einem Molekulargewicht von 33700 wurde von der BASF AG zur Verfügung gestellt. Polyäthylenglykole stammen von den Chemischen Werken Hüls.

2. Anreicherung und Trennung von Metallen aus wässrigen Lösungen

2.1. Synthese des Polykondensats

2.1.1. Darstellung von Monoamino-dichlortriazin (69-72)

46 g (0,25 Mol) Cyanurchlorid werden in 1 l trockenem Äther gelöst und auf ca. -10° bis -15° C abgekühlt. In diese Lösung leitet man über KOH getrockneten Ammoniak, wobei die Ammoniakaufnahme mittels einer Waage kontrolliert wird. Nach der Aufnahme der theoretisch benötigten Menge Ammoniak von 8,5 g wird die Gaseinleitung abgebrochen. Das ausgefallene Ammoniumchlorid wird abfiltriert und das Lösungsmittel eingeengt, wobei das Monoamino-dichlortriazin ausfällt. Die Verbindung wird dann getrocknet und aus Benzol umkristallisiert.
Ausbeute: 41 g ca.90% d.Th. Smp.: 235° - 236° C (Lit.)

Elementaranalyse: $C_3H_2N_4Cl_2$ (165)

	C	H	N	Cl
ber.	21,82	1,21	33,94	43,03
gef.	21,67	1,19	34,07	42,16

2.1.2. Darstellung von 2-Amino 4,6-di(iminodiessigsäure)-triazin

7,4 g Monoamino-dichlortriazin (0,05 Mol) werden in 100 ml Wasser suspendiert. Zu der Suspension gibt man 13,2 g Iminodiessigsäure und 8 g NaOH. Die Mischung wird am Rückfluß gekocht. Um den pH-Wert der Reaktionslösung während der gesamten Reaktionszeit konstant auf pH 8 zu halten, wird kontinuierlich mit Hilfe eines pH-Stateneine Lösung von 4 g NaOH in 100 g Wasser zugegeben. Nach Zugabe der berechneten Menge NaOH erhält man eine klare Lösung, die noch 1 Stunde länger gekocht wird. Dann wird mit Essigsäure angesäuert und das Lösungsmittel teilweise abgezogen, wobei in der Kälte weiße Kristalle ausfallen. Diese werden aus Wasser umkristallisiert.
Ausbeute: 14,2 g = 79 % d. Th.

^{1}H-NMR-Spektrum Seite 12 (Abb. 9)
^{13}C-NMR-Spektrum Seite 11 (Abb. 8)

Elementaranalyse: $C_{11}H_{14}O_8N_6$ (358)

	C	H	N
ber.:	36,87	3,91	23,46
gef.:	36,52	3,87	23,32

2.1.3. Kondensation von 2-Amino 4,6-di(iminodiessigsäure)-triazin

3,58 g (0,01 Mol) 2-Amino 4,6-di(iminodiessigsäure)-triazin werden zusammen mit 2 g 30% wässriger Formaldehydlösung in 10 ml Wasser suspendiert und mit NaOH auf pH 8,5 gebracht. Die Suspension wird in einer Glasampulle unter N_2 im Wasserbad unter heftigem Rühren (Magnetrührer) auf 80° C erhitzt, wobei eine bräunliche Lösung entsteht. Nach 8 Stunden läßt man abkühlen, filtriert ab, säuert mit Essigsäure an und neutralisiert. Nach einiger Zeit fällt aus der Lösung ein Niederschlag aus, der abfiltriert und in Wasser gelöst wird.

Aus der wässrigen Lösung wird das Polykondensat mit THF ausgefällt. Die Substanz wird wiederum in Wasser gelöst und über eine PM-Membran (1000) ultrafiltriert (Waschwasser ca. 1 l). Schließlich lyophilisiert man die wässrige Lösung und erhält ein hellbraunes Pulver.
Ausbeute: 1,6 g

^{1}H-NMR-Spektrum Seite 18 (Abb. 14)
^{13}C-NMR-Spektrum Seite 19 (Abb. 15)

Elementaranalyse:(s. auch Seite 17)

	C	H	N	O
gef.	38,94	4,09	21,27	35,13

2-Amino 4,6-tetraäthylaminotriazin wurde entsprechend der Vorschrift von Kaiser et al. (104) dargestellt und analog der obigen Vorschrift polykondensiert.

2.2. Synthese von Melaminurethanen

2.2.1. Darstellung von Diamino-chlortriazin (104)

46 g (0,25 Mol) Cyanurchlorid werden in 100 ml heißem Aceton gelöst. Dazu gibt man unter Rühren eine Lösung von 17 g Ammoniak in 250 ml Wasser, wobei die Temperatur bei 40° - 45° C gehalten wird. Nach 4 Stunden wird das Produkt abfiltriert, mit Wasser solange gewaschen bis im Waschwasser mit Silbernitrat keine Chloridionen mehr nachgewiesen werden können und im Vakuum bei 50° C getrocknet.
Ausbeute: ca. 90 % d.Th.
Elementaranalyse: $C_3H_4N_5Cl$ (145,5)

	C	H	N	Cl
ber.:	24,74	2,75	48,11	24,40
gef.:	24,15	2,62	48,71	24,72

2.2.2. Darstellung von Oxalylchlorid (105)

Zu 360 g (4 Mol) wasserfreier Oxalsäure werden 1680 g (8 Mol) Phosphorpentachlorid gut durchmischt und dann einige Tage stehen gelassen, bis sich die Masse verflüssigt. Dann destilliert man das Reaktionsprodukt mehrmals fraktioniert, bis völlig phosphorfreies Oxalylchlorid erhalten wird.
Ausbeute: 150 g(30 % d. Th.)
Die Reinheit wurde mittels GC/MS nachgewiesen.

2.2.3. Darstellung von 2-Chlor-4,6-diisocyanatotriazin (73)

14,5 g (0,1 Mol) Diamino-chlortriazin werden in einer Lösung von 127 g Oxalylchlorid (1 Mol) in 150 ml trockenem Toluol unter Stickstoff suspendiert. Die Mischung wird dann 20 Stunden am Rückfluß gekocht, wobei eine Gasentwicklung beobachtet wird. Nach dem Abkühlen filtriert man, zieht das Lösungsmittel ab und destilliert den öligen Rückstand im Vakuum, wobei man farblose Kristalle erhält.
Siedep. 84° C bei 0,2 Torr
Ausbeute: 15 g(ca. 80% d. Th.)

Zur Charakterisierung wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Die NCO-Bande des Isocyanats erscheint bei 2250 cm^{-1}.

2.2.4. Darstellung der Polyurethane aus 2-Chlor-4,6-diisocyanatotriazin und Glykolen

9,8 g (0,05 Mol) 2-Chlor-4,6-diisocyanatotriazin werden unter Stickstoff in 100 ml absolutem Toluol gelöst. Die Lösung wird zum Sieden gebracht und dann innerhalb von 1 Stunde unter heftigem Rühren mit 0,05 Mol Glykol, gelöst in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran, versetzt. Man erhitzt noch weitere 2 Stunden, wobei die Reaktionslösung zu einer glasartigen Masse erstarrt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel abgezogen, und das Produkt im Hochvakuum bei 40° C getrocknet. Schließlich wird die Substanz pulverisiert und

mit Toluol und Tetrahydrofuran die Monomeranteile ausgewaschen. Identifiziert werden die Polymere durch IR-Spektren (s. Seite 20).
Elementaranalyse:

Summenformel	MG des Glykols	$C_{theo.}$	$C_{gef.}$	$N_{theo.}$	$N_{gef.}$	$H_{theo.}$	$H_{gef.}$
$(C_7H_6N_5O_4Cl)_n$	62	32,36	31,94	26,97	28,77	2,31	2,49
$(C_{11}H_{14}O_6Cl)_n$	150	37,98	38,07	20,15	19,68	4,02	4,36
	300		41,12		13,91		4,88

2.3. Polymerisation von Epoxypropanol und Copolymerisation von Epoxypropanol mit Propylenoxid

Die Ausgangsverbindungen (Gesamtmenge 4 g), die durch Destillation unter N_2 gereinigt worden sind, versetzt man ohne Zusatz von Lösungsmittel unter Schutzgas mit 100 mg KOH oder $SnCl_4$ als Katalysator und läßt bei Zimmertemperatur 7 - 14 Tage reagieren, wobei die anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit immer viskoser wird. Schließlich erhält man ein wachsartiges, hochviskoses Öl. Das Öl wird im Hochvakuum getrocknet.
Identifiziert werden die Polymere durch IR-Spektren (s. Seite 22, Abb. 18).

Elementaranalyse:

Verhältnis Epoxypropanol/ Propylenoxyd	Summenformel	$C_{ber.}$	$C_{gef.}$	$H_{ber.}$	$H_{gef.}$
1 : 0	$(C_3H_6O_2)_n$	48,65	48,23	8,10	8,31
0,75:0,25	$(C_{10}H_{24}O_7)_n$	51,43	50,92	8,57	8,63
0,5 :0,5	$(C_6H_{12}O_3)_n$	54,55	54,01	9,09	9,21

2.4. Beladungsversuche

Methode 1

Einzelbestimmung:

100 mg Polymer werden in 100 ml Wasser gelöst und in die Ultrafiltrationszelle gebracht. In das Vorratsgefäß kommen 500 ml Metallsalzlösung, deren Konzentration 1000 ppm beträgt. Dann wird bei konstantem Volumen ultrafiltriert. Schließlich wäscht man mit 1 l Wasser nach und prüft mittels Atomabsorptionsspektroskopie,ob im Diafiltrat noch Metallionen vorhanden sind. Ist dies nicht der Fall, engt man die Polymerlösung ein und lyophilisiert. Die Kapazität des Polymers wird durch quantitative Bestimmung des Metallionengehaltes des lyophilisierten, beladenen Polymers mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

Mischbeladungsbestimmung:

Entsprechend obiger Vorschrift werden 100 mg Polymer mit einer Lösung von je 100 mg Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Au^{3+} und Pt^{4+} behandelt.

Methode 2

200 mg Polymer werden in 100 ml Wasser gelöst und in die Ultrafiltrationszelle gebracht. Der pH-Wert der Lösung wird bei Zr^{4+} auf pH 4,5, bei Th^{4+} auf pH 1 eingestellt. Dann gibt man 50 ml einer 1000 ppm Metallsalzlösung dazu, ultrafiltriert bis das Ausgangsvolumen (100 ml) in der Ultrafiltrationszelle wieder erreicht ist. Dieses Verfahren wird noch dreimal wiederholt. Schließlich spült man mit Wasser nach und mißt den Metallionengehalt des Diafiltrats und des Retendats. Zr^{4+} wird mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Für die Th^{4+}-Bestimmung wird das Verfahren nach Chang et al. (126) angewandt. Zu der gepufferten Th^{4+}-Lösung gibt man eine bestimmte Menge Fluorid, wobei sich ein Th^{4+}-F-Komplex bildet. Dann wird die nicht

komplexierte Fluoridmenge mit Hilfe einer fluorselektiven Elektrode bestimmt und daraus auf die vorliegende Th^{4+}-Menge geschlossen.

3. Kronenäther am wasserlöslichen Polymer

3.1. Synthese von PEG-Gly-4'-Carboxybenzo- 15 -crown-5

3.1.1. Darstellung von 1,11-Dichlor-3,6,9-trioxaundekan (106, 80)

300 g Tetraäthylenglykol, bei 50° C im Hochvakuum getrocknet, werden in 250 g Pyridin gelöst. Dann gibt man bei Raumtemperatur innerhalb von 3 Stunden 380 g frisch destilliertes Thionylchlorid dazu. Schließlich erhitzt man über Nacht auf 60° C bis kein Schwefeldioxid mehr entweicht. Das dunkelbraune Produkt wird in die dreifache Menge Wasser geschüttet und einige Male mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wird mit Natriumbicarbonat neutralisiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende Öl wird im Vakuum destilliert.
Ausbeute: ca.70% d.Th. Siedep.: 107,5 - 108,5 (1mm)
Lit. 95° (0,4 mm)

3.1.2. Darstellung von 2,3(4'-Formylbenzo)-1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadeken(2) oder 4'-Formylbenzo- 15 -crown-5

69 g 1,2-Dihydroxy-4-benzaldehyd werden in 750 ml 1-Butanol gelöst, mit einer Lösung von 42 g Natriumhydroxid in 50 ml Wasser versetzt und 5 Minuten unter Stickstoff gerührt. Dann werden 115 g 1,11-Dichlor-3,6,9-trioxaundekan zugegeben und 30 Stunden am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird dann mit 4 ml konz. Salzsäure angesäuert, auf Raumtemperatur abgekühlt und abfiltriert. Der braune Filterkuchen wird mit Methanol gewaschen. Das Filtrat und die

methanolische Waschlösung werden bis zur Trockne am Rotationsverdampfer eingedampft. Man erhält ein schwarzes Öl, das in Aceton gelöst wird. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert und das Aceton am Rotationsverdampfer abgezogen. Der braune ölige Rückstand wird mehrmals mit n-Hexan gekocht und die heiße Lösung abfiltriert. In der Kälte fallen weiße Kristalle aus. Die Substanz wird noch dreimal aus n-Hexan umkristallisiert.

Smp.: 81° Ausbeute: 42,8 % d.Th.

^{1}H-NMR-Spektrum Seite 29, Abb. 21
^{13}C-NMR-Spektrum Seite 30 Abb. 22
IR-Spektrum Seite 31, Abb. 23
MS-Spektrum Seite 31, Abb. 24

Elementaranalyse: $C_{15}H_{20}O_6$ (296)

ber.:	C	60,8 %	H	6,75 %
gef.:	C	59,87 %	H	6,68 %

3.1.3. Darstellung von 2,3(4'-Carbobenzo)-1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadeken(2) oder 4'-Carboxybenzo-15 -crown-5

Methode 1

Zu einer Lösung von 12,5 g Silbernitrat in 120 ml Wasser gibt man 5 g in Äthanol gelöstes NaOH. 10 g 4'-Formylbenzo-15 -crown-5 werden in 300 ml Äthanol gelöst und innerhalb 1 Stunde zu der Mischung gegeben. Man läßt unter Eiskühlung 2 Stunden rühren, filtriert ab und säuert mit konz. H_2SO_4 auf pH 1 an. Nach dem Abfiltrieren zieht man den größten Teil des Lösungsmittels ab, wobei das Produkt ausfällt. Der Niederschlag wird mit sehr viel Wasser gewaschen, um den teilweise entstehenden Silberkronenätherkomplex zu zerstören. Danach wäscht man mit Chloroform, um nicht umgesetzte Ausgangsverbindung auszuwaschen. Ist die Carbonsäure rein (DC, Laufmittel Methanol), wird sie im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet.

Ausbeute: 59 % d.Th.

^{1}H-NMR-Spektrum Seite 33, Abb. 25
^{13}C-NMR-Spektrum Seite 34, Abb. 26
IR-Spektrum Seite 36, Abb. 28
MS-Spektrum Seite 38, Abb. 29

Smp.: 176°
Elementaranalyse: $C_{15}H_{20}O_7$ (312)

ber.:	C	57,69	H	6,40
gef.:	C	57,62	H	6,52

Methode 2

1 g 2,3 4'-Formyl- 15 -crown-5 werden in 100 ml CH_2Cl_2 gelöst. Dazu gibt man 540 mg $KMnO_4$. Nach quantitativem Umsatz (DC) nach ca. 1 Stunde, filtriert man vom ausgefallenen Braunstein ab, zieht das Lösungsmittel ab und arbeitet wie oben beschrieben auf.
Ausbeute: 90 % d.Th.

3.1.4. Darstellung von PEG_{3000}Gly (18)

4,2 g (24 mMol) BOC-Gly werden in CH_2Cl_2 gelöst. Dazu gibt man 12 mMol DCCI-Lösung und läßt den Ansatz 1/2 Stunde im Kühlschrank stehen, wobei der Dicyclohexyl-Harnstoff ausfällt. Der Dicyclohexyl-Harnstoff wird abfiltriert und das Filtrat zu einer Lösung von 6 g PEG_{3000} (24 Stunden im Hochvakuum bei 60° C getrocknet) in 150 ml CH_2Cl_2 gegeben. Als Base werden noch 5 ml Pyridin hinzugefügt.
Nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Zugabe von Aminosäurederivat wiederholt. Nach weiteren 2 Tagen wird die Reaktion abgebrochen, das Polymer dreimal aus einer CH_2Cl_2-Lösung mit Äther ausgefällt und getrocknet. Eine kleine Probe (ca. 2 µMol funktionelle Gruppen) des PEG-Gly-BOC wird 24 Stunden bei 110° C mit 6 n HCl behandelt

und der Gly-Gehalt des Hydrolysats mit Hilfe des Aminosäureanalysators bestimmt.
Die Aminosäureanalyse ergibt eine Beladung von 70 %.
Um die BOC-Schutzgruppe abzuspalten, wird das Polymer in einer 1,2 n HCl/Eisessig-Lösung gelöst und 20 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen, das Produkt in CH_2Cl_2 gelöst und mit Äther ausgefällt. Die Ausfällung wird mehrmals wiederholt. Zur Kontrolle der Beladung werden die Aminohydrochloridgruppen einer kleinen Probe mit 10^{-3} n NaOH-Lösung titriert. Das Ergebnis stimmt mit dem der Aminosäureanalyse überein.

3.1.5. Darstellung von PEG_{3000}-Gly-4'-Carboxybenzo-15 -crown-5

4,24 g (13,6 mMol) 4'-Carboxybenzo- 15 -crown-5 werden in 40 ml CH_2Cl_2 suspendiert und soviel DMF zugesetzt, bis eine klare Lösung erhalten wird, da sich im reinen CH_2Cl_2 der Kronenäther zu schlecht löst. Dazu gibt man 13,6 mMol DCCI und läßt 24 Stunden rühren. Dann filtriert man ab und gibt das Filtrat zu einer Lösung von PEG_{3000}Gly in CH_2Cl_2, die vorher mit n-Methylmorpholin neutralisiert worden ist.
Nach 48 Stunden wird mittels Fluram geprüft, ob noch freie Aminogruppen vorhanden sind, was nicht der Fall ist.
Deshalb wird die Reaktion abgebrochen. Man zieht das Lösungsmittel ab und suspendiert den Rückstand in Wasser, filtriert ab und lyophilisiert die wässrige Lösung. Auf diese Weise gelingt die Trennung des wasserunlöslichen, freien Kronenäthers vom wasserlöslichen Polymer. Der polymere Kronenäther wird noch mehrmals durch Ausfällen mit Äther aus einer CH_2Cl_2-Lösung gereinigt. Die Beladung des Polymers mit Kronenäther wird durch die Messung der Extinktion bei 289 nm und dem Vergleich mit den Messungen einer Verdünnungsreihe von freiem Kronenäther bestimmt.
Sie beträgt 66,2 % bezogen auf die Zahl der OH-Gruppen von PEG_{3000}.

BOC-Gly wurde nach der pH-Stat-Methode von Schnabel (124), BOC-Azid nach der Vorschrift von Carpino (125) dargestellt.

3.2. $KMnO_4$-Oxydation von 3,5-Di-tert.-butylbrenzchatechin zu 3,5-Di-tert.-butyl-o-chinon

250 mg polymerer Kronenäther werden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst. Dazu gibt man 15,8 mg $KMnO_4$ und 22,1 mg 3,5-Di-tert.-butylbrenzchatechin. Nach 1/2-stündigem Rühren wird der ausgefallene Braunstein abfiltriert und die Reaktionslösung dünnschichtchromatographisch untersucht. Es kann keine Ausgangsverbindung mehr festgestellt werden. Das Produkt wird durch dünnschichtchromatographischen Vergleich mit der authentischen Verbindung identifiziert (Laufmittel Petroläther:Benzol: Aceton 79:20:1).

Analog zu der obigen Vorschrift wird auch 22,5 mg Di-tert.-butylbrenzchatechin mit 250 ml unbeladenem PEG_{3000} in 50 ml CH_2Cl_2 mit 15,8 mg $KMnO_4$ oxydiert.

4. Wittig-Reaktion am löslichen polymeren Träger

4.1. Darstellung des polymeren Trägers

4.1.1. Jodiertes Polystyrol (107)

20,8 g unvernetztes Polystyrol (mittleres Molekulargewicht 33 000) werden in 600 ml Nitrobenzol gelöst. Zu der Lösung gibt man 20,4 g J_2, 5,6 g HJO_3, 20 ml CCl_4 und 40 ml verdünnte H_2SO_4.
Das Reaktionsgemisch wird 2 1/2 Stunden erwärmt. In der ersten halben Stunde wird die Temperatur bei 110° C und dann bei 90° C gehalten. Nach dem Abkühlen des Reaktionsansatzes auf Raumtemperatur wird das Polymer durch Eingießen in Methanol, das zur Entfernung von überschüssigem Jod 3 g $NaHSO_3$ enthält, ausgefällt. Das Produkt wird noch zweimal aus

benzolischer Lösung mittels Methanol umgefällt. Danach wird es über P_4O_{10} im Vakuum getrocknet.
Ausbeute: 25 g Polymer
Die Elementaranalyse ergibt 24,97 % J. Dies entspricht einer Beladung von 27,2 %.

4.1.2. Darstellung von Poly-p-vinyltriphenylphosphan

Zu 76 ml einer 1,56 molaren Lösung von n-Butyllithium in Benzol wird innerhalb von 3Stunden unter Stickstoff bei Raumtemperatur eine Lösung von 5 g Poly-p-jodstyrol (Jodgehalt 24,97 %) in ca. 250 ml Benzol zugegeben, wobei ein Niederschlag beobachtet wird. Dann gibt man zu der Suspension 30 ml Chlordiphenylphosphan, das mit 100 ml Benzol verdünnt wird, wobei zeitweise mit einem Eisbad gekühlt wird. Schließlich erhitzt man noch 3 Stunden auf 50° C. Dabei löst sich der Niederschlag wieder auf. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Polymer dreimal mit Methanol ausgefällt.
Die Phosphoranalyse von zwei verschiedenen Ansätzen ergibt 3,81 % P ≙ 16,5 % Beladung und 3,52 % P ≙ 14,92 % Beladung.

4.1.3. Darstellung der Poly-p-vinyltriphenylphosphoniumbromide

1 g Poly-p-vinyltriphenylphosphan wird in 100 ml Lösungsmittel (am besten in Toluol) gelöst, mit der dreifachen molaren Menge Bromalkan versetzt und 1-3 Tage am Rückfluß gekocht. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in THF gelöst. Das Polymer wird durch Eingießen in Petroläther ausgefällt. Die Ausfällung wird noch zweimal wiederholt und das Produkt im Vakuum getrocknet. Umsätze und Reaktionsbedingungen siehe Tab. 12, S. 49.

4.2. Beispiel für die Durchführung einer Wittig-Reaktion am löslichen polymeren Träger

4.2.1. Darstellung von 2-Phenyl-2-hexen

0,5 g Poly-p-vinyltriphenyl-butyl-phosphoniumbromid wird in 25 ml Dioxan unter N_2 gelöst. Zu der Lösung gibt man 0,33 ml einer 1,05 molaren benzolischen Lösung von n-Butyllithium. Die Ylidbildung zeigt sich durch eine tief gelborange Färbung an. Nach 1/2-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur gibt man zu dem Ylid 0,02 ml frisch destilliertes Acetophenon, dem Heptadekan als Standard zugegeben ist. Dann wird am Rückfluß erhitzt und die Reaktion durch Entnahme kleiner Proben der Reaktionslösung und gaschromatographischer Untersuchung derselben kontrolliert. Das Poly-p-vinyltriphenylphosphanoxid wird durch Eingießen in Methanol ausgefällt, bew. durch Ultrafiltration von niedermolekularen Bestandteilen getrennt.

Analog der obigen Vorschrift wird zum Vergleich mit niedermolekularem Triphenylphosphan 2-Phenyl-2-hexen dargestellt. Identifiziert wird 2-Phenyl-2-hexen durch das ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb. 40, S. 54), GC-MS (Abb. 39, S. 53) und gaschromatographischen Vergleich mit authentischem Olefin.

4.2.2. Darstellung von 3-Dimethyl-1-(2,6,6-trimethyl-cyclohexenyl)-nonadien

1 g Poly-p-vinyltriphenyl-hexyl-phosphoniumbromid wird in 25 ml Dioxan unter N_2 gelöst, mit 0,71 ml benzolischer 1,05 molarer n-Butyllithiumlösung versetzt und 1/2 Stunde gerührt. Dann gibt man 0,095 ml ß-Jonon zu und läßt 15 Stunden reagieren. Das Polymer wird mit Methanol ausgefällt und abzentrifugiert. Nachdem das Lösungsmittel abgezogen worden ist, trocknet man das Produkt im Hochvakuum über P_4O_{10}.
Die Reaktion mit niedermolekularem Triphenylphosphan wird zum Vergleich unter den analogen Bedingungen durchgeführt.

Das Produkt wird nach dünnschichtchromatographischer Trennung von nicht umgesetztem Ausgangsprodukt mit Hilfe der Massenspektrometrie identifiziert (Abb. 43, S. 60).

4.2.3. Darstellung der niedermolekularen Triphenylphosphoniumbromide

Äquimolekulare Mengen Alkanbromid und Triphenylphosphan werden in Toluol gelöst und 24 Stunden am Rückfluß gekocht, wobei die Triphenylphosphoniumbromide ausfallen. Diese werden durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 und Waschen mit Benzol gereinigt.

4.3. Darstellung der n-Butyllithiumlösung

Die benzolische n-Butyllithiumlösung wird entsprechend der Vorschrift von Braun (108) hergestellt.

4.4. Reduktion von Poly-p-vinyltriphenylphosphanoxid

0,5 g Poly-p-vinyltriphenylphosphanoxid (Beladung an Phosphanoxidgruppen ca. 99 %) werden unter N_2 in 25 ml Benzol gelöst, mit 0,6 ml Trichlorsilan (ca. dreifache molare Menge) versetzt und 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird das Poly-p-vinyltriphenylphosphan durch dreimaliges Ausfällen aus benzolischer Lösung mit Methanol gereinigt. Die Umsetzung verläuft quantitativ, wie das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt (Abb. 46, S.63).

D. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde untersucht, ob linear polykondensierte Melaminderivate wasserlöslich und für die Metallanreicherung geeignet sind. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn auch das Monomer wasserlöslich ist. So wurde 2-Amino-4,6-di(iminodiessigsäure)-triazin aus Aminodichlortriazin und Iminoessigsäure synthetisiert. Diese Verbindung ist ebenso, wie sein Formaldehydkondensationsprodukt wasserlöslich. Das Polykondensat reichert selektiv aus einer Lösung, die äquivalente Mengen Au^{3+}, Pt^{4+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} und Ni^{2+} enthält, Pt^{4+} an. Auch Th^{4+} wird mit einer großen Selektivität aus wässriger Lösung angereichert. Die Polyurethane aus Triazinisocyanatoverbindungen und Glykolen sind wegen ihrer Unlöslichkeit für die Metallanreicherung nicht geeignet. Copolymere aus Epoxypropanol und Porpylenoxid wurden hergestellt, deren Molekulargewicht jedoch für die Metallanreicherung zu gering waren.
4'-Formylbenzo-[15]-crown-5 wurde synthetisiert und zu 4'-Carboxybenzo-[15]-crown-5 oxydiert. Diese Verbindung wurde an den Diglycinester von Polyäthylenglykol gekuppelt. Dieser an das Polymer fixierte Kronenäther kann als Phasentransfer-Reagens verwendet werden. So ermöglicht er die Oxydation von 3,5-Di-tert.butylbrenzchatechin zum entsprechenden Chinon in Methylenchloridlösung. Polyäthylenglykol alleine eignet sich ebenfalls als Phasentransfer-Reagens.
Aus löslichen Poly-p-vinyltriphenylphosphan wurden mit Bromalkanen die entsprechenden Poly-p-vinyltriphenylphosphoniumbromide dargestellt und bei Wittig-Reaktionen eingesetzt. Am Beispiel der Darstellung von 2-Phenyl-2-hexen und von 3-Dimethyl-1-(2,6,6trimethylcyclohexyl)-nonadien-(1,3) wurde gezeigt, daß sich die Reaktion am löslichen polymeren Träger von der entsprechenden niedermolekularen Reaktion in den Ausbeuten und den Reaktionszeiten nicht unterscheidet.

Die Reinigung des Polymers und die Isolierung der Produkte durch Ultrafiltration oder durch Ausfällen erfordert beim löslichen polymeren Träger im Gegensatz zum unlöslichen polymeren Träger einen erheblich geringeren Zeitaufwand.

Das bei der Wittig-Reaktion anfallende Poly-p-vinyltriphenylphosphanoxid läßt sich durch Reduktion mit Trichlorsilan wieder zum Poly-p-vinyltriphenylphosphan reduzieren und erneut mit Bromalkanen zu Poly-p-vinyltriphenylphosphoniumbromiden umsetzen. Diese können wiederum mit Carbonylverbindungen zur Darstellung von Olefinen nach Wittig verwendet werden.

LITERATURVERZEICHNIS

1) K. Dorfner, "Ion Exchangers: Properties and Applications", Ann Arbor Science Publications, Ann Arbor Michigan 1972

2) a. R.B. Merrifield
J.Amer.Chem.Soc. 85, 2149, 1963
b. R.B. Merrifield
Beckman-Report 1/72

3) C.G. Overberger und K.N. Sannes
Angew.Chem. 86, 139 (1974)

4) C.C. Leznoff, Chem.Soc.Rev. 3, 65 (1974)

5) G.A. Crosby in Aldrichimica Acta 9, 1 (1976)

7) M. Fridkin, A. Patchornik und E. Katchalski,
J.Amer.Chem.Soc. 87, 4646 (1965)

8) A. Patchornik, M. Fridkin und E. Katchalski,
Proc.8th Eur.Peptide Symp., Noordwigh, 1967, 91

9) J.I. Crowley und H. Rapoport,
J.Amer.Chem.Soc. 92, 6363 (1970)

10) A. Patchornik und M.A. Kraus,
J.Amer.Chem.Soc. 92, 4587 (1970)

11) M.A. Kraus und A. Patchornik,
J.Amer.Chem.Soc. 93, 7325 (1971)

12) S. Kopolow, T.E. Hogen und I. Schmid,
Macromolecules 4, 359 (1971)

13) M. Mutter, H.P. Hagenmaier und E. Bayer
Angew.Chem. 83, 883 (1971)

14) E. Bayer und M. Mutter, Natura 237, 512 (1972)

15) E. Bayer, Nachr.Chem.Techn. 20, 405 (1972)

16) M. Mutter und E. Bayer, Angew.Chem. 86, 101 (1974)

17) H.P. Hagenmaier und M. Mutter,
Tetrahedr.Lett. 1974 (9) 767

18) M. Mutter, R. Uhmann und E. Bayer,
Liebigs Ann.Chem. 1975, 901

19) L.R. Melby und D.R. Strohbach, J.Org.Chem. 34, 421 + 427 (1969)
J.Amer.Chem.Soc. 89, 450 (1967)

20) G.M. Blackburn, M.J. Brown und M.R. Harris,
J.Chem.Soc. (C) 1967, 243
J.Chem.Soc. (C) 1969, 676
21) Q. Zettaki und A. Patchornik
J.Amer.Chem.Soc. 95, 5673 (1973)
22) F. Brandstetter, H. Schott und E. Bayer
Tetrahed.Lett. 1973, 2997
Makromol.Chem. 176, 2163 (1975)
23) H. Schott, F. Brandstetter und E. Bayer
Makromol.Chem. 173, 247 (1973)
Nucl.Ac.Res. (Spec.Publ.Nr. 1), S. 129 (1975)
24) M. Schattenberg, Dissertation, Tübingen 1975
25) I. Gatfield, Dissertation, Tübingen 1975
26) W. Stein, Dissertation, Tübingen 1975
27) E. Bayer und V. Schurig, DOS 2326489 (1974)
28) E. Bayer und V. Schurig,
Angew.Chem. 87, 484 (1975)
29) V. Schurig und E. Bayer,
Chem.Technol. 6, 212 (1976)
30) V. Schurig und E. Bayer, Int.Symp. on Macromol.,
IUPAC, Jerusalem, Juli 1975
31) A. Gaede, Diplomarbeit, Tübingen 1973
32) J. Meyer-Tischler, Dissertation, Tübingen 1977
33) G. Lange, Diplomarbeit, Tübingen 1972
34) W. Jäger, Diplomarbeit, Tübingen 1972
35) G. Lange, Dissertation, Tübingen 1974
36) H. Eberhardt, Diplomarbeit, Tübingen 1974
37) W. Jäger, Dissertation, Tübingen 1975
38) H. Eberhardt, Dissertation, Tübingen 1976
39) E. Bayer und G. Lange, DOS 2303081 1974
40) E. Bayer, M. Mutter, R. Uhmann, J. Polster und
H. Mauser, J.Amer.Chem.Soc. 96, 7333 (1974)
41) E. Blasius et al., Z.analyt.Chem. 192, 364 (1963)
42) E. Blasius et al., Z.analyt.Chem. 203, 321 (1964)
43) G. Manecke und H. Aurich,
Makromol.Chem. 133, 83 (1970)

44) G. Kühn und E. Hoyer,
Z.analyt.Chem. 228, 116 (1967)
45) M. Marhol, Z.analyt.Chem. 231, 265 (1967)
46) E. Bayer, Experentia 12, 365 (1956)
47) E. Bayer, Chem.Ber.90, 2325 (1957)
48) E. Bayer, Angew.Chem. 69, 240 (1957)
49) E. Bayer, Angew.Chem. 71, 426 (1959)
50) E. Bayer, Chem.Ber. 93, 1184 (1960)
51) E. Bayer, Angew.Chem. 76 (2), 76 (1964)
52) DRP 647303, Henkel & Cie. (1935)
53) Houben-Weyl Methoden d.org.Chemie 14/2
54) J. Liebig, Ann. 10, 48, 1834
55) M.J.S. Dewar und L. Paolin,
Trans Faraday Soc. 53, 261 (1957)
56) B. Bann und S.A. Miller,
Chem.Rev. 58 (1958)
57) G.W. Costa, R.C. Hirt und D.J. Salley,
J.Chem.Phys. 18, 434 (1950)
58) J.K. Dixon, N.T. Woodberry und G.W. Costa,
J.Amer.Chem.Soc. 69, 599 (1947)
59) R.C. Hirt und D.J. Salley,
J.Chem.Phys. 21, 1181 (1953)
60) J.M. Klotz und T. Askounis,
J.Amer.Chem.Soc. 69, 801 (1947)
61) F. Kurzer und I.R. Powell, J.Chem.Soc. 1953, 2531
62) F. Kurzer und I.R. Powell, J.Chem.Soc. 1954, 4153
63) A. Gams, G. Widmer u. W. Fisch,
Helv. 24, 302 E (1941)
64) V.I.Murr, Russ.Chem.Revs. 33, 92 (1964)
65) E.M. Smolin und C. Rapaport,
"S Triazines and Derivatives", Interscience, New York, 1959,
p. 48
66) K. Matsaui und I. Sukamoto,
J.Soc.Org.Synth.Chem., Japan, 18, 175 (1960)
67) H.E. Fierz-David und M. Matter,
J.Soc.Dyers and Colourists 53, 424 (1937)

68) D.W. Davies,
Trans.Faraday Soc., 51, 449 (1955)
69) O. Diels, Ber. 32, 691 (1899)
70) H.S. Mosher und F.C. Whitmore,
J.Amer.Chem.Soc. 67, 662 (1945)
71) W.M. Pearlman und C.K. Banks,
J.Amer.Chem.Soc. 70, 3726 (1948)
72) I.T. Thurston et al.,
J.Amer.Chem.Soc. 73, 2981 (1951)
73) U.V. Gizycki, Angew.Chem. 83, 407 (1971)
74) DRP 718981 (1935), A.P. 2130505 (1936),
I.G. Farben, Erf. F. Müne;
C. (1942 I) 3283; C. (1939 I) 3960
75) A.E. Martell und M. Calvin,
Chemistry of the Metal Chelate Compounds,
Verlag, Prentice-Hall, New York 1952
76) Die Äthylendiamintetraessigsäure, Ind.chimique (1952),6
77) Äthylendiamintetraessigsäure als Markierungsmittel
i.d. anal. Chemie, Angew.Chem., 69, 707 (1957)
78) G. Schwarzenbach, E. Kampitsch und R. Steiner,
Helv.Chim.Acta 29, 364 (1946)
79) H. Ley, Z.Elektrochem., 10, 954 (1904)
80) C.J. Pedersen, J.Amer.Chem.Soc. 89, 7017 (1967)
81) C.J. Pedersen, J.Amer.Chem.Soc. 92, 386 (1970)
82) J.J. Christensen, D.J. Eatough und R.M.Izatt,
Chem.Rev. 74, 351 (1974)
83) J.J. Christensen, J.O. Hillig, R.M.Izatt,
Science 174, 459 (1971)
84) C.J. Pedersen und H.K. Frensdorff,
Angew.Chem. 84, 16 (1972)
85) F. Vögtle und P. Newmann,
Chem.Ztg. 97, 600 (1973)
86) G.W. Gokel und H.D. Durst, Synthesis 1976, 168
87) G.W. Gokel und H.D. Durst, Aldrichimica Acta 9, 1 (1976)
88) E. Vögtle und E. Weber, Kontakte (Merck) 1 (1977), 11

89) J.S. Bradshaw und I.Y.K. Hui,
J.Heterocycl.Chem. 11, 649 (1974)
90) L. F. Lindoy, Chem.Soc.Rev. 4, 421 (1975)
91) B. Dietrich, J.M.Lehn und J.P. Sauvage,
Chem.unserer Zeit 7, 120 (1973)
92) M.R. Truter, C.J. Pedersen, Endeavour 1971, 142
93) J.M. Lehn und J.P. Sauvage,
J.Amer.Chem.Soc. 97, 6700 (1975)
94) B. Dietrich, J.M. Lehn und J.P. Sauvage,
Tetrahedr. Lett. 1969, 2885
95) B. Dietrich, J.M. Lehn und J.P. Sauvage,
Tetrahedr. Lett. 1969, 2889
96) C.H. Hassal und W.A. Thomas,
Chem.Brit. 7, 145 (1971)
97) G. Eisenman, S.M. Ciani und G. Szabo,
Fed.Proc. 27, 1289 (1968)
98) S. Kopolow, T.E. Hogen und J. Smid,
Makromolecules 6, 133 (1973)
99) J. Smid, S. Shah,L. Wong und J. Hurley,
J.Amer.Chem.Soc. 97, 5932 (1975)
100) E. Blasius, W. Adrian, K.P. Janzen und G. Klauthe,
J.Chrom. 96, 894 (1974)
101) M. Cinouini, S. Colonna, H. Molinari, F. Montanari
und P. Tundo, J.C.S.Chem.Comm. 1976, 394
102) R.D. Lundberg, F.E. Baely und R.W. Callard,
J.Polymer Sci. A-1 4, 1563 (1966)
103) M.J. Bechet, Bull.Soc.Chim.Fr. 3596 (1971)
104) D. Kaiser et al., J.Amer.Chem.Soc. 73, 2984 (1951)
105) O. Wallach, B. 8, 300 (1875)
106) S. Perry und H. Hibber,
Can.J.of Research 14, Sec. B 77 (1936)
107) D. Braun, K. Daimon und G. Becke,
Makromolek.Chem. 62, 183 (1963)
108) D. Braun, H. Cherdon und W. Kern,
Praktikum der makromolekularen Chemie 2. Auflage (1971)
S. 178, Alfred Hüthig Verlag Heidelberg

109) Wittig und Geissler, Ann. 580, 44 (1953)
110) Wittig und Schöllkopf, Chem.Ber. 87, 1318 (1954)
111) Wittig und W. Haag, Chem.Ber. 88, 1654 (1955)
112) Wittig, Angew.Chem. 68, 505 (1956)
113) Wittig, Experienta 12, 41 (1956)
114) M. Schlosser und K.F. Christman, Ann. 708, 1 (1967)
115) Mc. Kinley und J.W. Rahsys jun.,
J.C.S.Chem.Comm. 134 (1972)
116) F. Camps, J. Castells, J. Font und F. Veba,
Tetrahedr.Lett. 1971, 1715
117) W. Heitz und R. Michels, Angew.Chem. 84, 296 (1972)
118) W. Heitz und R. Michels, Ann.Chem. (1973) 227
119) A.K. Jen Gupta, Tetrahedr.Lett. 1968, 5205
120) C. Pascual, J. Meier und W. Simon,
Hel.Chim.Acta 49, 164 (1966)
121) V.E. Mätter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross,
W. Simon und S. Sternhell,
Tetrahedron 25, 691 (1961)
122) H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte,
Chem.Ber. 98, 171 (1965)
123) W. Heitz, B. Bömer und H. Ullner,
Makromol. Chem. 121, 102 (1969)
124) E. Schnabel, Liebigs Ann.Chem. 702, 188 (1967)
125) L.A. Carpino, J.Amer.Chem.Soc. 79, 4427 (1957)
126) Chang, Tsai und Wu,
Anal.Chim.Acta 71, 477 (1974)

LEBENSLAUF

24.7.1950	Geburt in Pforzheim
1957 - 1961	Volksschule Wildbad
1961 - 1966	Progymnasium Wildbad
1966 - 1969	Keplergymnasium Pforzheim
Juni 1969	Abitur
WS 1969/70 -	Chemiestudium an der Eberhard-
SS 1974	Karls-Universität Tübingen
Juli 1974	Diplomprüfung in Chemie
Juli 1974 - Mai 1975	Experimentelle Diplomarbeit
Juni 1975 - Mai 1977	Experimenteller Teil der Doktorarbeit am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Bayer

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

E. Bayer, W. Braun, E. Breitmaier, G. Gauglitz, G. Häfelinger, R. Hamm, H. Hagenmaier, V. Hoffmann, S. Kemmler-Sack, D. Krug, H. Krüger, G. Kortüm, W. Kraus, E. Lindner, I.-P. Lorenz, H. Mauser, E. Müller, D. Oelkrug, G. Opitz, H. Pauschmann, A. Rieker, W. Rundel, W. Rüdorff, W. Schweitzer, F. Seelig, H. Stegmann, H. Suhr, E. Stumpp, W. Voelter, W. Zeil.

lifo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/6 43 21